



# **Perturbation des environnements marins à la limite Frasnien-Famennien (Dévonien terminal) : apport de la géochimie inorganique et du magnétisme des roches.**

Laurent Riquier

## **► To cite this version:**

Laurent Riquier. Perturbation des environnements marins à la limite Frasnien-Famennien (Dévonien terminal) : apport de la géochimie inorganique et du magnétisme des roches.. Géochimie. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2005. Français. NNT : . tel-00206195

**HAL Id: tel-00206195**

**<https://theses.hal.science/tel-00206195>**

Submitted on 16 Jan 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Présentée par

**Laurent RIQUIER**

**PERTURBATIONS DES  
ENVIRONNEMENTS MARINS,  
A LA LIMITE FRASNIEN-FAMENNIEN  
(DEVONIEN TERMINAL):**

***APPORT DE LA GEOCHIMIE INORGANIQUE ET  
DU MAGNETISME DES ROCHES***

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Lille 1 en  
Dynamique et Environnements Sédimentaires

Thèse soutenue le 25 novembre 2005, devant la commission d'examen

Président: **Jérôme GAILLARDET**, *professeur à l'Institut de Physique du Globe de Paris*

Rapporteurs: **Alain PREAT**, *professeur à l'Université libre de Bruxelles*  
**François BAUDIN**, *professeur à l'Université de Paris 6*

Examineurs: **Catherine KISSEL**, *chercheur-CEA au LSCE*  
**Michael JOACHIMSKI**, *professeur à l'Université d'Erlangen*  
**Abderrazak EL ALBANI**, *maître de conférences à l'Université de Poitiers*

Directeurs de thèse: **Nicolas TRIBOVILLARD**, *professeur à l'Université de Lille 1*  
**Olivier AVERBUCH**, *maître de conférences à l'Université de Lille 1*



## **Avant-Propos et Remerciements**

Mes premiers remerciements sont pour mes deux directeurs de thèse, Olivier Averbuch et Nicolas Tribovillard, qui m'ont encadré et soutenu au cours de ces trois années. Merci à eux de m'avoir fait confiance pour traiter et mener à bien ce travail de thèse. Leurs conseils, leur disponibilité, leur patience et leur aide m'ont été d'un grand secours tout au long de cette thèse, et en particulier durant les dernières semaines de rédaction.

J'associe à ce mémoire les personnes avec lesquelles j'ai eu la chance de travailler.

Je tiens à exprimer toute mon amitié et mes remerciements à Abderrazak El Albani et Xavier Devleeschouwer pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont apporté tout au long de ma thèse. Nos nombreux échanges furent essentiels dans la compréhension des phénomènes sédimentologiques à la limite Frasnien-Famennien. Merci encore, camarades de la F-F. Je souhaite aussi remercier Armelle Riboulleau et Catherine Crônier pour m'avoir conseillé et aidé sur les parties consacrées à la géochimie (organique) et à la paléontologie. Merci à eux quatre pour m'avoir accompagné et supporté sur le terrain, afin de lever le log et d'échantillonner les coupes étudiées au cours de cette thèse.

Pour leur aide sur les différentes missions réalisées au Maroc, aux Etats-Unis et en Allemagne, je tiens aussi à remercier Ivan Berra, Nehza Lazreq, Said Chaikiri et Laihcen Baider.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à terme sans l'aide technique de Philippe Recourt, Martine Frère, Miguel Vandaele, Denis Malengros, Laurence Debauvais et Léa-Marie Bernard, particulièrement dans la réalisation de lames minces et de pâtes orientées. Je tiens aussi à remercier Catherine Kissel de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire (LSCE à Gif-Sur-Yvette) et Vincent Scao pour son aide et son assistance technique. Merci aussi à Jacques Morel et Laure Sevin du laboratoire SARM (Nancy) pour les différentes analyses réalisées au cours de ces trois ans.

Je souhaite aussi remercier Michael Joachimski, Gregorz Racki, Catherine Girard, Viviane Bout-Roumazeille, François Guillot, Daniel Vachard, Alain Meunier, Thomas Becker, Peter Königshof, Ahmed El Hasani, Immo Schülke, Frédéric Pujol et Dave Bond, pour leur aide et les conseils qu'ils m'ont apportés et les discussions que j'ai pu avoir avec eux.



Un grand merci à Johann Medina et Vincent Lefebvre pour le travail qu'ils ont réalisé au cours de leur DEA sur la limite Frasnien-Famennien et pour m'avoir supporté comme encadrant. Vos travaux m'ont été d'une aide précieuse.

Je souhaite aussi remercier les deux rapporteurs de ce mémoire, François Baudouin et Alain Prétat, d'avoir accepté de juger mon travail, ainsi que Jérôme Gaillardet, Catherine Kissel, Michael Joachimski et Abderrazak El Albani d'avoir accepté de faire partie de mon jury de soutenance.

Un grand merci à toutes celles et ceux qui m'ont aidé et soutenu et avec qui j'ai passé de super moments aux SN5 et ailleurs. Je pense en particulier à toute la SN5-team (Nico, Juju, Yvanous, Toto, Marie, Bruno, Nidal, Millena, Isabelle, Murielle, Akim, Martine, Sophie, Lucie, Antoine, Carine, Sébastien, Caroline). Merci aux anciens (Yvanous, Juju, Sébastien) d'avoir guidé mes premiers pas dans le monde merveilleux du SN5 et aux nouveaux (tous les autres) de m'avoir supporté et soutenu, en particulier durant les dernières semaines de rédaction.

Merci à l'équipe des bras KC du HBCL (section Pabo), à master Doudou et à son fan club (Isabelle, Vanessa, Gaëlle), à mes collègues et amis lyonnais, à l'Erasmus community pour leurs encouragements.

Je remercie aussi, pour son soutien de tous les jours, ma famille.

MERCI A TOUS

# **TABLES DES MATIERES**



<b>INTRODUCTION</b>	1
1 La problématique de recherche	3
2 Les principaux objectifs	8
3 Les zones d'étude	12
4 Les méthodes de recherche	15
4.1 Le magnétisme des roches	15
4.2 La géochimie inorganique	16
4.3 La minéralogie des argiles	16
4.4 L'analyse morphologique des grains de pyrite	17
4.5 Méthodes annexes	19
5 L'organisation du mémoire	20
<b><u>PARTIE A. CONTEXTE GENERAL</u></b>	23
<b>CHAPITRE I. Le Dévonien: une période charnière</b>	25
Introduction	27
1 Les perturbations atmosphériques	27
1.1 Les variations des teneurs en CO <sub>2</sub> et O <sub>2</sub>	27
1.2 Les conséquences climatiques	28
2 Les perturbations lithosphériques	30
2.1 Les variations des signaux isotopiques du $\delta^{13}C$ et du $\delta^{34}S$	30
2.2 Les variations du signal isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$	33
2.3 Le contexte tectonique	34
3 Les perturbations biologiques	37
Conclusion	39
<b>CHAPITRE II. La limite Frasnien-Famennien</b>	41
Introduction	43
1 L'échelle des temps	44
1.1 En âge absolu	44
1.2 En âge relatif	46
2 Etude Paléontologique	48
2.1 Extinctions	48
2.2 Survies et radiations	50
2.3 Conclusion	52
3 Etude Sédimentologique	53
3.1 Description lithologique et microfaciès	54
3.2 Distribution géographique et biostratigraphique	55
3.3 Conclusion	57
4 Etude géochimique	59
4.1 Les signaux isotopiques	59
4.2 Le signal organique	65
4.3 Conclusion	66
5 Les possibles causes des événements fini-dévonien	67
5.1 Une origine extraterrestre: l'hypothèse de l'impact	68
5.2 Une origine terrestre endogène: l'hypothèse d'un volcanisme océanique	69
5.3 Une origine terrestre épigène: l'hypothèse d'une altération continentale accrue	72
Conclusions	75

<b><u>PARTIE B. RESULTATS</u></b>	77
<b>PREAMBULE. Le problème de la diagenèse</b>	79
Introduction	81
1 Matériel et méthodes	81
1.1 <i>L'indice de cristallinité de l'illite et la composition du cortège argileux</i>	81
1.2 <i>L'indice de couleur d'altération des conodontes</i>	82
2 Résultats	83
2.1 <i>Allemagne</i>	83
2.2 <i>Maroc</i>	86
3 Interprétation	87
4 Comparaisons	88
Conclusions	90
<b>CHAPITRE III. Changements environnementaux à la limite Frasnien-Famennien au Maroc Central (Nord du Gondwana): Etudes couplées du magnétisme des roches et de la géochimie</b>	91
Introduction	97
1 Geological setting	98
1.1 <i>Bou-Ounebdou</i>	98
1.2 <i>Anajdam</i>	100
2 Material and analytical methods	102
2.1 <i>Clay mineralogy</i>	102
2.2 <i>Rock magnetism</i>	102
2.3 <i>Inorganic geochemistry</i>	105
3 Results	106
3.1 <i>Clay mineral analysis</i>	106
3.2 <i>Rock-magnetic measurements</i>	106
3.3 <i>Inorganic geochemistry analysis</i>	113
4 Discussion	118
4.1 <i>Detrital input versus carbonate production in the Frasnian-Famennian times in central Morocco</i>	118
4.2 <i>Marine bottom-water redox-conditions and primary productivity evolution</i>	123
4.3 <i>The proposed depositional reconstruction</i>	124
Conclusion	126
<b>CHAPITRE IV. Les horizons Kellwasser (Frasnien terminal) dans les montagnes du Harz (Allemagne): deux périodes d'appauvrissement en oxygène résultant de mécanismes contrastés</b>	129
Introduction	135
1 Geological background	136
2 Methods	140
2.1 <i>Inorganic geochemical analyses</i>	140
2.2 <i>Rock-Eval Pyrolysis</i>	140
2.3 <i>SEM analyses</i>	140

3	Results	141
3.1	<i>Geochemistry</i>	141
3.2	<i>Rock Eval data</i>	145
3.3	<i>SEM-EDS results</i>	146
4	Interpretation	147
4.1	<i>Clastic inputs</i>	147
4.2	<i>Redox conditions</i>	148
4.3	<i>Pyrite framboid size</i>	151
4.4	<i>Productivity conditions</i>	152
4.5	<i>Summary</i>	153
5	Discussion	154
5.1	<i>The contrasting record of the two Late Frasnian anoxic events</i>	154
5.2	<i>The possible causes of the two Late Frasnian anoxic events</i>	155
	Conclusion	158

## **COMPLEMENTS. Etude du magnétisme des roches dans les coupes du Harz: impact de la diagenèse précoce en milieu réducteur**

		161
	Introduction	163
1	Evolution du signal de susceptibilité magnétique	163
2	Origine du signal magnétique	166
2.1	<i>Influence de la contribution dia- et paramagnétique</i>	166
2.2	<i>Influence de la contribution ferromagnétique</i>	168
3	Impact de la diagenèse précoce en milieu réducteur	169
	Conclusion	173

## **PARTIE C. SYNTHESE**

### **CHAPITRE V. Mise en évidence par le magnétisme des roches d'une transition climatique majeure à la limite Frasnien-Famennien.**

		179
	Introduction	185
1	Geological setting and sampling procedure	187
1.1	<i>The Coumiac section (Montagne Noire, S France)</i>	188
1.2	<i>The Anajdam section (Western Meseta, Morocco)</i>	189
1.3	<i>The Erfoud section (Anti-Atlas, Morocco)</i>	191
1.4	<i>The Steinbruch Schmidt and Beringhausen tunnel sections (Rhenish Schiefergebirge, Germany)</i>	193
1.5	<i>The Hühnertal section (Harz massif, Germany)</i>	194
2	Methodology	195
2.1	<i>The magnetic susceptibility</i>	195
2.2	<i>The magnetic hysteresis parameters</i>	196
2.3	<i>Complementary analyses</i>	198
3	Results	199
3.1	<i>Magnetic susceptibility data</i>	199
3.2	<i>Magnetic hysteresis properties</i>	202
4	Discussion	211

4.1 Possible impacts of diagenetic processes	211
4.2 Detrital input versus carbonate productivity at the Frasnian-Famennian transition and climatic implications	215
Conclusion	219

## **CHAPITRE VI. Productivité et conditions réductrices en eaux profondes à la limite Frasnien-Famennien des deux côtés de la chaîne éovarisque: contraintes par la géochimie inorganique.**

Introduction	233
1 Investigated sections	234
1.1 Bou-Ounebdou and Anajdam (Western Meseta, Morocco)	235
1.2 Aeketal (Harz Mountains, Germany)	235
1.3 La Serre (Montagne Noire, France)	238
2 Methods	239
3 Results	240
3.1 Carbon concentrations	240
3.2 Trace metal concentrations	240
3.3 Summary	242
4 Interpretation	247
4.1 Paleo-oxygenation	247
4.2 Paleoproductivity	250
5 Discussion	253
5.1 Anoxia	253
5.2 Nutrient recycling	254
5.3 Terrestrial nutrient inputs	255
5.4 Climatic consequences	266
Conclusion	258

## **COMPLEMENTS. Productivité et conditions réductrices au niveau des coupes d'Erfoud et de Beringhausen Tunnel à la limite Frasnien-Famennien.**

Introduction	261
1 Résultats	261
1.1 Distribution stratigraphique de la concentration des éléments géochimiques	261
1.2 Variations des indices géochimiques	266
2 Interprétation	268
2.1 Paléo-oxygénation	268
2.2 Paléoproduction	269

## **CHAPITRE VII. Discussions et Conclusions.**

1. Synthèse des principaux résultats du magnétisme des roches	273
1.1 Par régions	273
1.2 Implications sur l'évolution du détritisme liée aux fluctuations du niveau marin	276
1.3 Comparaison avec les fluctuations eustatiques globales	281
2. Synthèse des principaux résultats de géochimie inorganique	283
2.1 Par régions	283
2.2 Reconstitution des conditions de dépôts à la limite F-F	285

2.3	<i>Implications sur le mode de formation des horizons Kellwasser</i>	288
3.	<b>La limite Frasnien-Famennien: Scénario et modèle de dépôt</b>	290
3.1	<i>L'appauvrissement en O<sub>2</sub>: un facteur déterminant</i>	290
3.2	<i>Mode de formation de l'horizon Kellwasser inférieur</i>	290
3.3	<i>Mode de formation de l'horizon Kellwasser supérieur</i>	295
4.	<b>Conclusions</b>	301
4.1	<i>Le Dévonien et le cycle du carbone</i>	301
4.2	<i>Conclusions générales</i>	304

<b>Références bibliographiques</b>	307
------------------------------------	-----

<b>Annexes 1</b>	343
------------------	-----

<b>Annexes 2</b>	411
------------------	-----





# INTRODUCTION

*Il vaut mieux mobiliser son intelligence sur des bêtises  
que mobiliser sa bêtise sur des choses intelligentes.*  
(Devise Shadok)



# 1 LA PROBLÉMATIQUE DE RECHERCHE

L'étude du cycle du carbone occupe une place importante dans la compréhension de l'évolution de la planète et des perturbations environnementales, qu'elle a subies au cours des temps géologiques. Ce cycle biogéochimique repose sur les fluctuations de la concentration en carbone dans les principaux réservoirs, que sont l'atmosphère, l'hydrosphère, la biosphère et la lithosphère. Le carbone (C) se trouve sous forme de gaz atmosphériques à effets de serre, tels que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ), sous forme dissoute dans l'hydrosphère (ions carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ )), sous forme de composés organiques ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ ) dans la biosphère et sous formes organique et inorganique, telles que le charbon, le pétrole ou le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), dans la lithosphère (**Figure 1**).

Au cours de ces dernières années, l'intérêt de la communauté scientifique s'est particulièrement concentré sur les variations à long terme du cycle du carbone et sur ses interactions avec les processus liés à la géodynamique interne (éruptions volcaniques et formations de chaînes de montagne). L'étude à long terme de ce cycle porte essentiellement sur les échanges de carbone entre la lithosphère et les trois autres réservoirs (Berner, 1998). Au cours du temps, la taille de ces réservoirs, ainsi que le flux d'échanges entre ces derniers, a pu varier de manière importante. Ces changements se sont principalement répercutés au niveau de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère. Du fait des fluctuations de cette concentration au cours du temps, la Terre a oscillé entre des périodes de climats chauds de type "greenhouse", caractérisées par de fortes concentrations en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère, et des périodes de climats froids de type "icehouse", caractérisées par des concentrations plus faibles (Fisher et Arthur, 1977).

En ce qui concerne les mécanismes agissant à long terme sur la concentration en  $\text{CO}_2$  atmosphérique, deux principaux processus "consommateurs de  $\text{CO}_2$ " sont reconnus; l'un se produit à l'interface air-roches et l'autre à l'interface eau-sédiments. Le premier processus est l'altération continentale des roches silicatées au contact de l'air. Elle consomme du  $\text{CO}_2$  atmosphérique et le transforme en  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{HCO}_3^-$ . Ce processus est principalement contrôlé par :

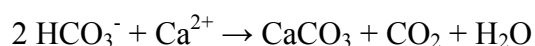
- la température et l'abondance des précipitations (un climat chaud et humide favorise l'altération chimique),
- l'altérabilité des sols en relation avec l'action des végétaux (Algeo et al., 1995)

et

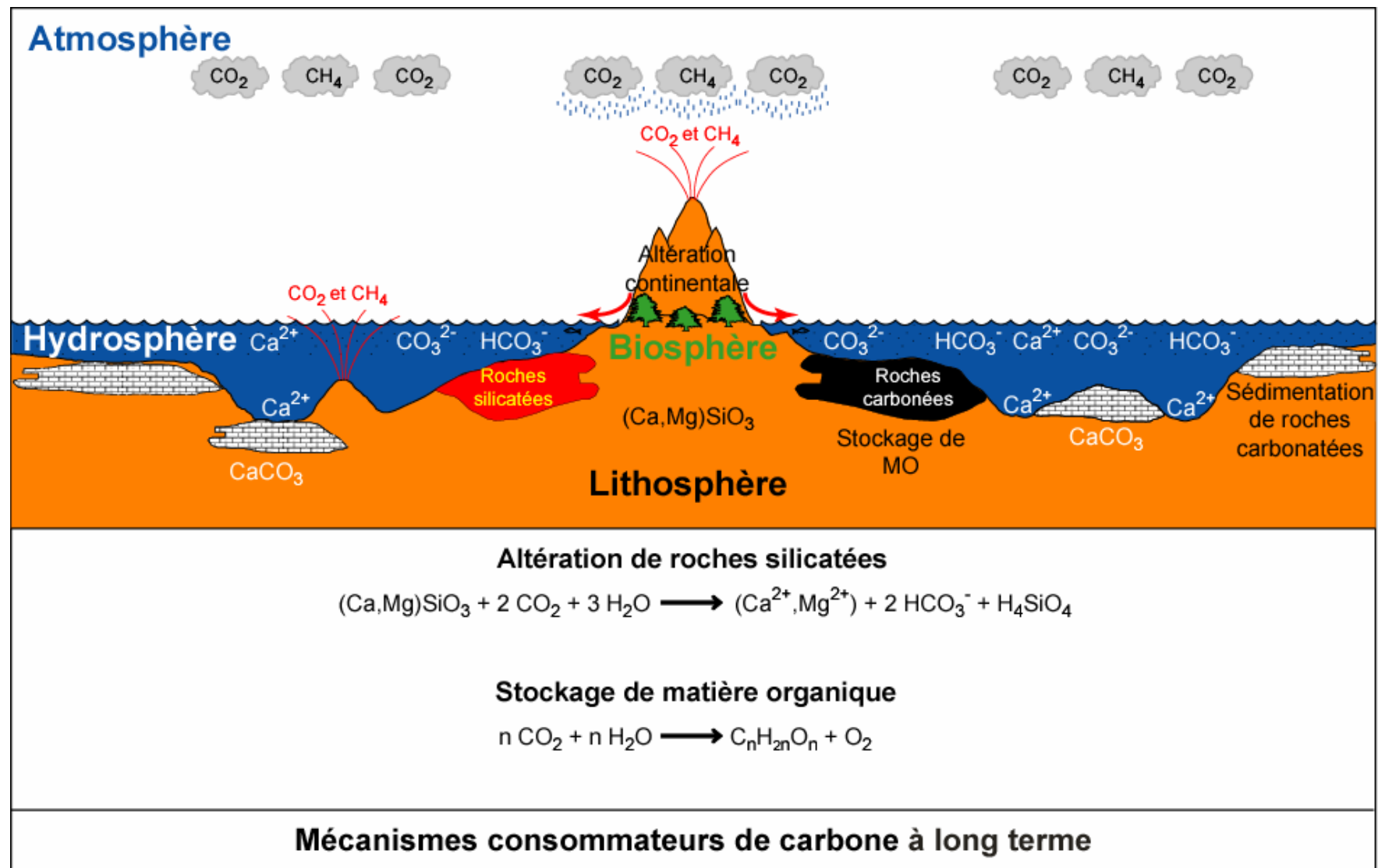
- l'augmentation de la surface d'échanges lors de la mise en place de chaînes de montagne (Raymo, 1991; Rudiman, 1997; Gaillardet et al., 1999).

Ce premier processus et ses conséquences environnementales, en particulier sur le climat, ont été principalement étudiés au cours du Cénozoïque, lors de la mise en place des chaînes alpines et himalayennes (Colin et al., 1998; Gaillardet et al., 1999).

Une fois dissous et mis en solution, les ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont emportés et délivrés aux océans. Dans le domaine marin, le carbone dissous peut précipiter avec des ions  $\text{Ca}^{2+}$  pour former du  $\text{CaCO}_3$ . La précipitation du  $\text{CaCO}_3$  libère une molécule de  $\text{CO}_2$  selon l'équation :



Cette réaction peut se faire par précipitation directe ou de manière biogène, par intégration du C par les organismes marins. Le C dissous peut aussi être utilisé par les organismes marins pour former des composés organiques ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ ). Dès qu'ils ont atteint l'interface eau-sédiment au niveau des fonds marins, ces deux types de C sont stockés dans la lithosphère sous forme de sédiments puis de roches carbonatées. Le stockage de sédiments calcaires constitue le plus important réservoir de carbone et s'opère sur une période de temps de quelques centaines de millions d'années (Ma). En plus de ce stockage massif de  $\text{CaCO}_3$ , une partie du carbone, sous forme de matière organique (MO), peut être préservée et stockée dans les roches sédimentaires. Ce processus est relativement restreint, car la préservation de MO dans des sédiments marins dépend de nombreux facteurs environnementaux (concentration en  $\text{O}_2$  et en nutriments, circulation océanique, conditions de diagenèse précoce, etc ; Tyson, 1995). Les horizons sédimentaires enrichis en MO se forment généralement dans des environnements calmes, appauvris en oxygène dans les eaux profondes et/ou caractérisés par une forte productivité primaire de surface. La formation d'horizons noirs enrichis en MO est fréquemment associée à des crises biologiques qui se traduisent par des baisses, parfois drastiques, de la biodiversité (Hallam et Wignall, 1999). Ces événements impliquent donc des perturbations environnementales importantes, provoquant des bouleversements majeurs dans les écosystèmes marins. Ce second processus et ses conséquences environnementales, en particulier sur la biosphère, ont été principalement étudiés pour les célèbres événements anoxiques océaniques du Mésozoïque (Toarcien, Valanginien et Cénomano-Turonien).



**Figure 1.** Représentation schématique et simplifiée du cycle du carbone.

Au cours du Paléozoïque supérieur (Dévonien à Permien, ca 410-250 Ma), période qui retiendra notre attention dans la suite de ce mémoire, l'impact à long terme de l'altération continentale et de l'enfouissement d'horizons riches en MO sur le climat et sur la biosphère reste encore méconnu et probablement sous-estimé. Durant le Paléozoïque supérieur, la Terre a, en effet, connu une activité tectonique intense, marquée par l'édification de vastes systèmes montagneux, résultats de l'accrétion progressive des continents, qui culminera au Permien avec la formation d'un supercontinent, la Pangée. De plus, le Paléozoïque supérieur présente de nombreuses périodes, durant lesquelles une quantité importante de carbone organique ( $C_{org}$ ) a été préservée dans des sédiments marins, à une échelle régionale à globale. Par ailleurs, cet intervalle de temps est marqué par des variations climatiques majeures, qui culmineront avec la mise en place, au Dévonien terminal, de calottes de glace sur le sud du continent gondwanien et ce, quasiment, jusqu'à la fin du Permien.

Le Dévonien marque ainsi la transition entre un Paléozoïque inférieur dominé par des conditions de type "greenhouse" et un Paléozoïque supérieur dominé par des climats glaciaires de type "icehouse". Il représente une période clé pour l'étude du cycle du carbone à long terme, caractérisé par de nombreuses perturbations climatiques, tectoniques, eustatiques, sédimentologiques et biologiques. Ces perturbations environnementales aboutissent, au Dévonien supérieur, à une baisse significative de la biodiversité des écosystèmes marins, lors de la crise biologique à la limite Frasnien-Famennien (F-F) (McGhee, 1996, Walliser, 1996), ainsi qu'à la mise en place de deux niveaux particuliers d'accumulation de MO: les horizons Kellwasser (KW) (Schindler, 1990; Buggisch, 1991). Ces deux horizons sédimentaires retiendront plus particulièrement notre attention dans la suite de ce mémoire.

Les aspects paléontologiques et sédimentologiques associés à cette limite ont déjà fait l'objet de nombreuses études (e.g., Schindler, 1990; McGhee, 1996; Prétat et al., 1998; Devleeschouwer, 1999, Balinski et al., 2002; Racki et House, 2002) et seront donc peu abordés dans ce travail de thèse. En revanche, nous focaliserons notre attention sur la caractérisation des changements globaux des environnements marins à travers :

- (1) l'établissement d'un schéma d'évolution des apports détritiques et de la production carbonatée au cours du Frasnien et du Famennien inférieur,
- (2) la définition de la productivité primaire et des conditions d'oxygénation des eaux de fonds pendant la période de crise du Frasnien supérieur et de la base du Famennien.

Ces données serviront de base à l'établissement d'un modèle conceptuel rendant compte des perturbations du cycle du carbone à la transition F-F. Nous verrons ainsi que l'étude d'une période de temps, lointaine, mais marquée par des changements importants au niveau des quatre grands réservoirs de carbone, telle que le Dévonien terminal, constitue finalement un objet d'étude adapté, pour appréhender les problèmes relatifs au cycle du carbone à l'échelle géologique.



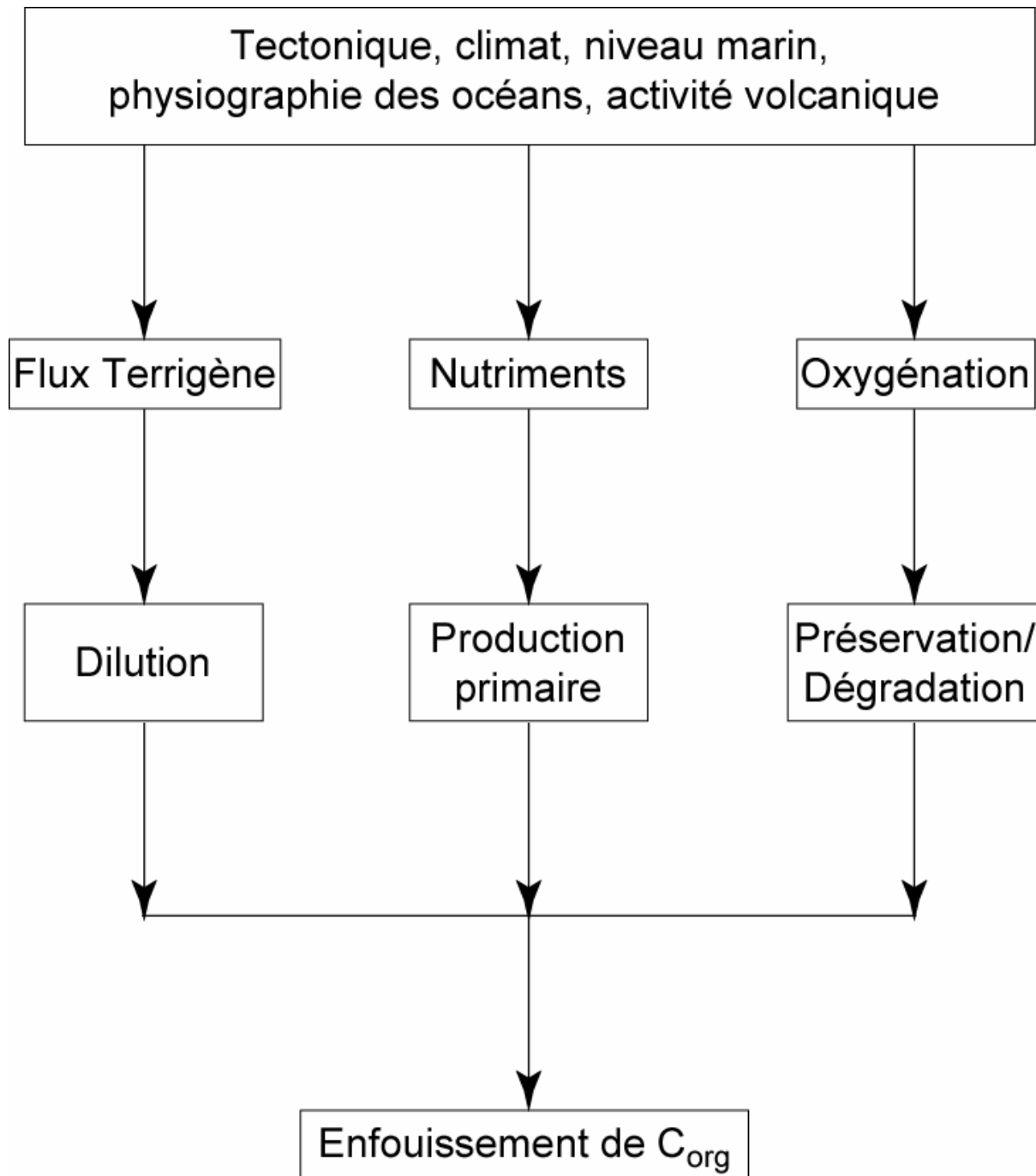
## 2 LES PRINCIPAUX OBJECTIFS

Actuellement, il n'existe pas de consensus au sein de la communauté scientifique sur le mode de formation des horizons riches en MO, tels que les horizons KW. Au cours de ces vingt dernières années, deux modèles, impliquant des facteurs différents, étaient évoqués pour expliquer le dépôt de ce type d'horizons.

Le premier modèle, qui s'appuie essentiellement sur la production primaire, a été proposé par Pedersen et Calvert en 1990. La production primaire correspond à la quantité de C qui est fixée par l'activité photosynthétique à la surface des océans. Dans les environnements marins, la production est principalement contrôlée par la concentration en nutriments, tels que le phosphate (P) et l'azote (N) (Tyrrell, 1999) (**Figure 2**). Ce modèle repose sur une hausse importante de la productivité primaire marine. Ce phénomène provoque une consommation plus importante d'oxygène ( $O_2$ ) par reminéralisation de la biomasse. Cette consommation accrue engendre la mise en place d'une zone à minimum d' $O_2$ , sous la zone de productivité primaire. Quand cette zone à minimum d' $O_2$  atteint le fond océanique, elle entraîne la mise en place de conditions réductrices et favorise la préservation de la MO. La hausse de la productivité primaire nécessite un apport important de nutriments dont la source peut être soit le recyclage par upwelling, soit des apports continentaux, pour ne citer que les processus majeurs.

Le second modèle, qui privilégie la préservation de la MO, a été proposé par Demaison et Moore en 1980. La préservation de la MO correspond à la quantité de  $C_{org}$  qui n'a pas été reminéralisé en  $CO_2$  au contact d'oxydants, tels que l' $O_2$ , contenus dans la colonne d'eau et dans les sédiments (**Figure 2**). Ce modèle repose principalement sur une stratification des eaux et une diminution des échanges océaniques entre les eaux de surface et les eaux de fonds. Ces deux phénomènes engendrent la formation d'eaux de fonds appauvries en  $O_2$ , ce qui favorise la préservation de la MO par une absence d'altération par oxydation aérobie.

Depuis quelques années, d'autres facteurs sont invoqués pour expliquer la formation de ces horizons enrichis en MO. Ces facteurs sont le recyclage des nutriments (Ingall et Jahnke, 1994; Murphy et al., 2000a, 2000b; Werne et al., 2002), les variations des sources, le type de matériel organique et le taux de sédimentation (Rimmer et al., 2004). Ils peuvent, entre autres, agir dans la dilution de la MO (Sageman et al., 2003). Ce phénomène correspond à la quantité de  $C_{org}$  préservée et enfouie par rapport au flux terrigène (**Figure 2**). A partir d'un certain taux d'éléments terrigènes, la concentration en  $C_{org}$  dans les sédiments diminue.



**Figure 2.** Principaux processus contrôlant l'enfouissement de  $C_{org}$  dans les sédiments marins.

La formation d'horizons noirs, tels que les horizons KW, résulte donc de l'interaction de trois processus fondamentaux, qui sont la production primaire, la préservation et la dilution de  $C_{org}$ . (Tyson et Pearson, 1991b; Ingall et al., 1993; Arthur et Sageman, 1994, 2004; Canfield, 1994; Wignall, 1994; Tyson, 1995; Calvert et al., 1997; Murphy et al., 2000a; Werne et al., 2002; Sageman et al., 2003; Rimmer et al., 2004). Les variations spatio-temporelles de ces trois facteurs sont principalement contrôlées par la tectonique (Ettensohn, 1998), le climat, l'eustatisme (Arthur et Sageman, 1994, 2004), la physiographie des océans (Tyson, 1995) et l'activité volcanique océanique (Busson et Cornée, 1996, Racki, 1998) (Figure 2).

Les deux objectifs principaux de ce travail sont :

- de caractériser les variations environnementales contemporaines de la mise en place des horizons KW et de la baisse de la biodiversité, et
- d'identifier les mécanismes fondamentaux contrôlant les perturbations environnementales observées au Dévonien terminal.

L'identification de ces mécanismes permettrait de proposer un modèle pouvant expliquer les perturbations environnementales, qui ont provoqué la formation des horizons KW. Pour ce travail, nous avons choisi de focaliser notre attention sur le flux détritique, la productivité primaire et l'oxygénation du milieu marin.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'évolution à long terme (du Frasnien inférieur au Famennien moyen) du flux détritique. Ce facteur environnemental témoigne généralement des variations du niveau marin, de l'importance et du régime de l'érosion continentale (mécanique vs. chimique), en relation directe avec le climat et la mobilité verticale de la lithosphère continentale. L'évolution de la concentration en éléments d'origine détritique sur une période de temps d'environ 15 Ma doit nous permettre de mettre en évidence les périodes de changements importants dans les apports provenant du continent dans les environnements marins. A partir de cette étude, nous nous interrogerons sur les causes possibles, qui peuvent expliquer ces fluctuations du flux détritique, en particulier lors de la formation des horizons KW.

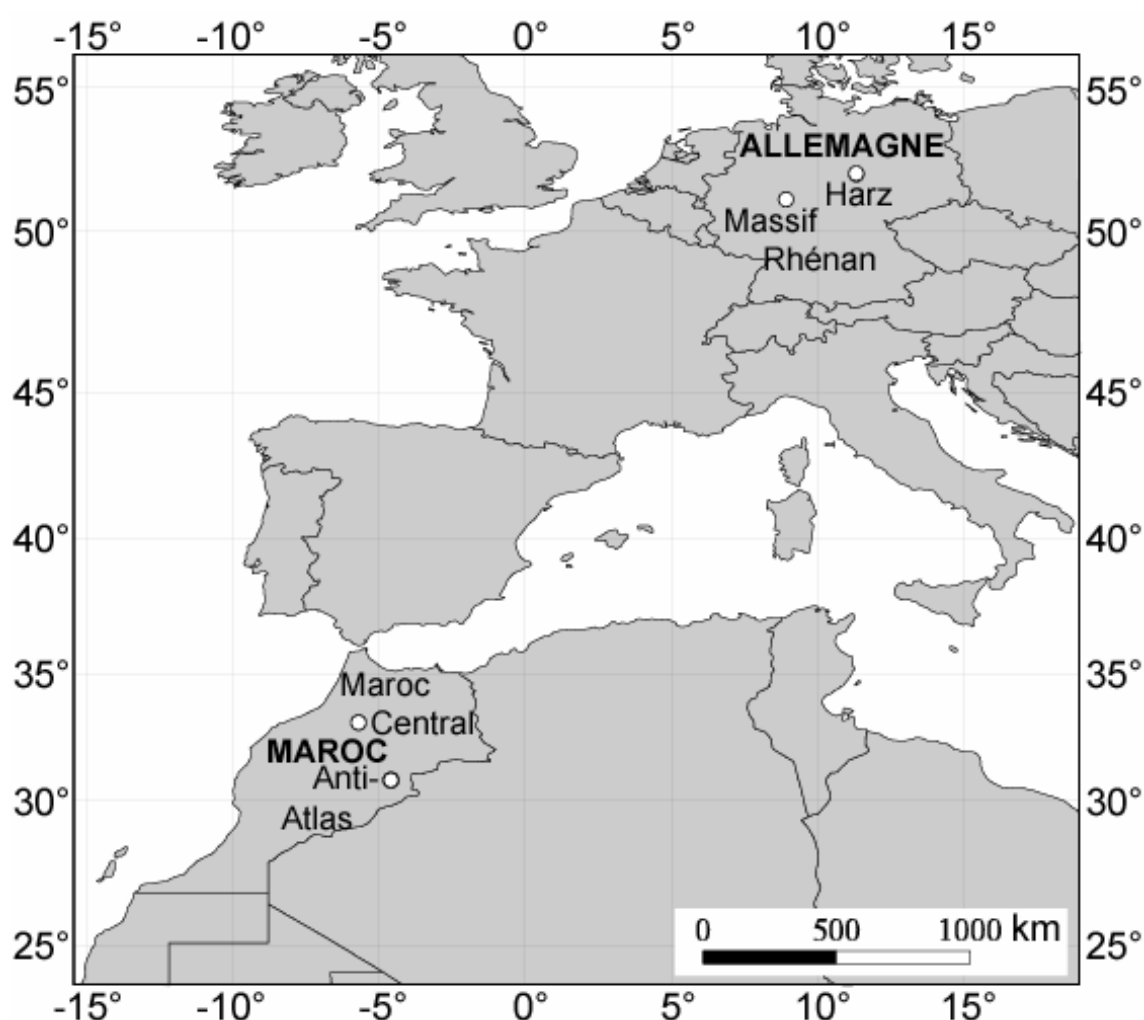
Dans un second temps, nous nous sommes concentrés sur l'étude, à plus court terme (du Frasnien supérieur au Famennien inférieur), de la concentration en  $O_2$  dissous dans la colonne d'eau, et de la productivité primaire dans les eaux de surface, en particulier lors de la formation des horizons KW à la limite F-F. Le but de cette étude, sur une période de temps d'environ quelques Ma, est de reconstituer les conditions environnementales particulières qui régnaient lors du dépôt des deux horizons KW. L'estimation de l'importance des deux facteurs environnementaux, que sont l'oxygénation du milieu marin et la production primaire, au

cours des deux événements de la limite F-F, nous permettra d'identifier des similitudes et/ou des différences pouvant exister entre les deux horizons KW. A partir de ces interprétations sur les caractéristiques environnementales de chaque événement KW, des hypothèses ont été émises concernant leurs modes de formation.

Enfin, la comparaison des résultats, obtenus pour évaluer l'importance des trois principaux paramètres environnementaux, nous a amenés à nous interroger sur la place des horizons KW au sein du Dévonien. La formation des horizons noirs dépendant souvent de paramètres globaux, tels que la paléogéographie, le paléoclimat et la paléo-océanographie, ce travail d'étude sur les horizons KW a donc été replacé dans le contexte si particulier du Dévonien, afin d'analyser, sur une échelle de temps plus importante, les variations du cycle du carbone.

### 3 LES ZONES D'ETUDE

L'objectif final étant d'établir un modèle pouvant expliquer les variations environnementales du Dévonien terminal à une échelle globale, plusieurs zones d'étude, réparties sur différents continents, ont été retenues afin d'obtenir l'enregistrement sédimentaire de la limite F-F au niveau de plusieurs coupes. Ce travail repose principalement sur l'étude de quatre régions géologiques, qui sont le Massif Schisteux Rhénan et les Montagnes du Harz en Allemagne, et le Maroc Central et l'Anti-Atlas au Maroc (**Figure 3**). Les différentes coupes étudiées faisant l'objet d'une description détaillée dans les chapitres qui suivent, seule une présentation succincte en sera faite ici.

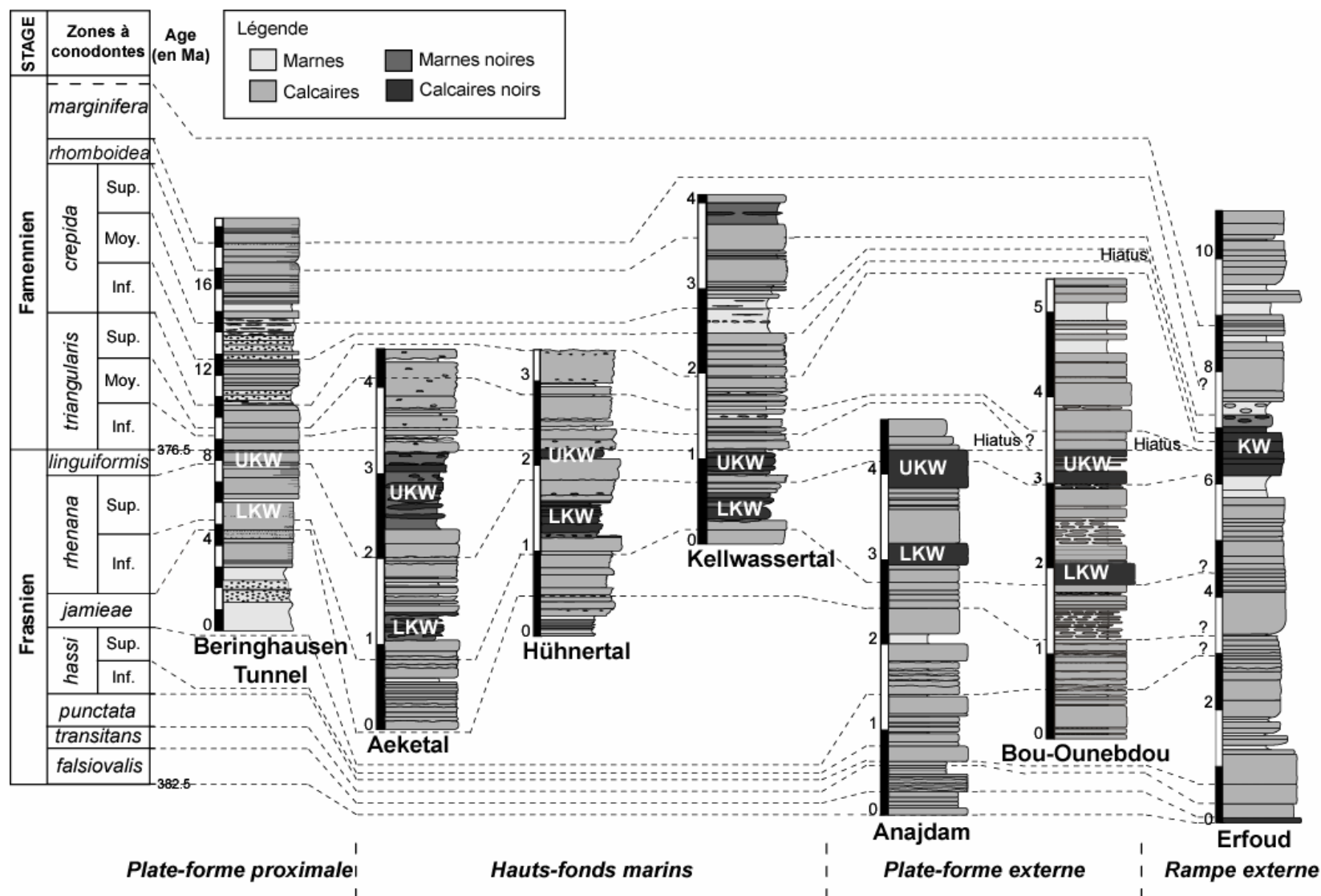


**Figure 3.** Localisation des différentes zones d'étude.

Dans le Massif Schisteux Rhéna, et plus précisément dans la zone Rhénohercynienne, quatre coupes ont été étudiées. Parmi ces quatre coupes, trois d'entre elles, Aeketal, Hühnertal et Kellwassertal se situent dans le nord-ouest des Montagnes du Harz. La quatrième coupe, Beringhausen Tunnel, se situe, quant à elle, dans le nord-est du Massif Schisteux Rhéna. Les trois coupes de la région du Harz, qui ne sont séparées entre elles que d'une dizaine de kilomètres, présentent chacune les deux horizons KW bien différenciés mais l'épaisseur de ces horizons varie en fonction de la coupe. Elles permettent d'identifier les variations pouvant exister à une échelle locale. Ces variations ont été ensuite comparées aux données obtenues au niveau de la coupe de Beringhausen Tunnel, pour une étude à une échelle régionale. La coupe de Beringhausen Tunnel, qui représente l'environnement le moins profond de cette thèse, a la particularité de ne pas présenter le changement de faciès caractéristique des horizons KW au Frasnien terminal.

Dans le massif central marocain, et plus précisément dans la Meseta occidentale, deux coupes, Anajdam et Bou-Ounebdou, ont été étudiées. Ces coupes, comme celles du Harz, présentent les deux horizons KW bien différenciés. L'étude comparée de ces deux coupes permet ainsi d'évaluer, à l'échelle locale, les variations enregistrées à la limite F-F dans le cadre géologique de la Meseta occidentale. La coupe d'Erfoud, située dans l'Anti-Atlas a également été étudiée. Cette dernière présente la particularité de ne posséder qu'un seul horizon sédimentaire noir, qui débute au sommet du Frasnien terminal et qui se poursuit dans le Famennien basal. En confrontant les résultats obtenus pour ces trois coupes avec les résultats obtenus pour les quatre coupes allemandes, nous avons pu observer les différences et les similitudes pouvant exister entre des régions, qui se situaient de part et d'autre de la chaîne éovarisque, au cours du Dévonien Terminal.

Les coupes étudiées ont fait l'objet de nombreuses études paléontologiques et sédimentologiques détaillées (Schindler, 1990; Lazreq, 1992, 1999; Chakiri, 2001; Schülke et al., 2003, Schülke et Popp, 2005). Ces études ont permis d'établir une biostratigraphie assez précise et de déterminer le milieu de dépôt pour chacune des coupes. A partir des informations biostratigraphiques, nous avons pu corréliser les différentes coupes (Figure 4). Par ailleurs, au cours de ce travail, nous avons fréquemment comparé les résultats obtenus à partir de ces sept coupes à ceux qui ont été acquis, pour les coupes de Steinbruch Schmidt et de Steinbruch Benner (Massif Schisteux Rhéna, Allemagne), de Coumiac et de La Serre (Montagne Noire, France), par Xavier Devleeschouwer (1999).



**Figure 4.** Corrélations biostratigraphiques entre les différentes coupes étudiées (biozonations d'après Schindler, 1990; Lazreq, 1999; Schülke et al., 2003).

## 4 LES METHODES DE RECHERCHE

Ce travail repose sur deux principales méthodes, qui sont la géochimie inorganique et le magnétisme des roches. Ces deux méthodes présentent l'avantage de ne pas être trop sensibles aux phénomènes de diagenèse, voire de métamorphisme, qui sont, la plupart du temps, inévitables pour l'étude de sédiments du Paléozoïque. Ces deux méthodes sont fréquemment utilisées pour étudier la formation d'horizons noirs du type sapropélique à l'Actuel (Passier et al., 2001; Funk et al., 2004), ou de type black shales au Mésozoïque (Tarduno, 1994). Mais, leur utilisation couplée pour des périodes de temps plus anciennes reste encore peu répandue. Il nous a donc paru intéressant d'utiliser ces deux approches pour étudier la formation des horizons KW.

En plus des études liées à la géochimie inorganique et au magnétisme des roches, d'autres méthodes complémentaires ont été utilisées au cours de ce travail. Il s'agit de l'étude de la minéralogie des argiles, de la taille et de la forme des grains de pyrite, et d'analyses au microscope à balayage électronique.

Dans ce chapitre, nous ne rappellerons que les principes de base. Les méthodes utilisées seront développées de manière plus précise dans les chapitres suivants.

### 4.1 *Le magnétisme des roches*

Le magnétisme des roches a été abordé à partir de deux méthodes complémentaires. Il s'agit de la susceptibilité magnétique et des cycles d'hystérésis. Dans les sédiments marins, il a été montré que les valeurs de susceptibilité magnétique pouvaient renseigner sur les variations de la fraction lithogénique des roches sédimentaires via la contribution ferromagnétique de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et paramagnétique des argiles. A l'inverse, la contribution négative des carbonates diamagnétiques, au signal de la susceptibilité magnétique, permet, quant à elle, de caractériser l'évolution de la production carbonatée (Maher et Thompson, 1999; Walden et al., 1999; Ellwood et al., 2000).

Afin d'identifier l'origine des variations du signal de susceptibilité magnétique, nous avons couplé les valeurs de susceptibilité magnétique avec des données de cycles d'hystérésis. Les paramètres d'hystérésis permettent, d'une part, d'évaluer la part des différentes contributions dia-, para-, ferromagnétiques et, d'autre part, de caractériser la nature et éventuellement la taille des grains de la phase minérale ferromagnétique (magnétite, hématite, goethite, sulfures de fer) (Day et al., 1977; King et Channell, 1991; Borradaile et al., 1993). Cette identifica-



tion du porteur magnétique permet, en particulier, de renseigner sur l'importance des phénomènes d'oxydation ou de réduction lors de la diagenèse et de leurs impacts sur le signal primaire d'origine détritique.

## ***4.2 La géochimie inorganique***

La géochimie inorganique permet d'étudier la concentration en éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Si, Ti), mineurs (Ba, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, U, V, Zn, Zr) et traces (REE) dans les échantillons à partir d'analyses géochimiques réalisées sur roche totale. Dans les sédiments marins, les concentrations en certains éléments varient en fonction des conditions de dépôt, suivant leur origine (détritique, biogénique et authigène) et leurs affinités (calcophiles, sidérophiles) (Calvert et Pedersen, 1993). Au sein d'horizons sédimentaires noirs, tels que les horizons KW, l'enregistrement géochimique reflète donc la contribution d'éléments détritiques, biogéniques et authigènes (Calvert et Pedersen, 1993; Jones et Manning, 1994; Wignall, 1994; Dean et al. 1997; Morford et Emerson, 1999).

A partir des variations dans la concentration de certains éléments géochimiques, à l'intérieur des horizons KW et des sédiments déposés antérieurement et postérieurement à ces deux événements, il nous a été possible d'estimer l'importance de la contribution des trois types d'éléments (détritique, biogénique et authigène). Ces estimations reflètent principalement les conditions au niveau de la colonne d'eau (concentration en O<sub>2</sub>, production et préservation de la MO), mais fournissent aussi des informations sur les apports d'éléments provenant des continents. Toutes ces informations sont primordiales dans notre compréhension des mécanismes liés à la formation des horizons noirs.

## ***4.3 La minéralogie des argiles***

L'étude de la minéralogie du cortège argileux permet d'identifier et d'estimer, de manière semi-quantitative, la proportion des minéraux argileux présents dans la fraction non-carbonatée et inférieure à 2µm des roches sédimentaires. La préparation des échantillons pour l'analyse du cortège argileux a été réalisée en suivant le protocole décrit par Holtzapffel (1985) pour la réalisation de pâtes orientées. Pour chaque échantillon analysé, une série de trois diffractogrammes a été réalisée. Ces trois diffractogrammes correspondent à un essai réalisé dans des conditions normales (séchage à l'air libre), à un essai obtenu après saturation par l'éthylène-glycol, sous vide primaire durant 12h, et enfin, à un essai obtenu après chauff-

fage à 490°C durant 2h. L'analyse semi-quantitative, qui est basée sur l'analyse des intensités et des aires des pics des minéraux argileux, a été réalisée à partir du logiciel Macdiff.

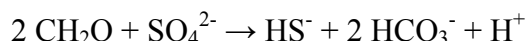
Les minéraux argileux sont fréquemment utilisés, en particulier pour les dépôts récents, pour reconstituer les environnements, car la proportion primaire en minéraux argileux dans un sédiment est principalement contrôlée par le lessivage des sols et des roches, qui dépend essentiellement de facteurs climatiques (température, précipitations) et tectoniques (sur-  
rection) (Chamley, 1989). Cependant, la plupart des minéraux argileux (smectite, kaolinite) sont extrêmement sensibles à la diagénèse et pour des sédiments relativement anciens, tels que ceux qui datent du Dévonien terminal, le signal primaire d'origine détritique a pu être altéré, de manière plus ou moins importante, selon la région considérée.

Pour notre étude, l'analyse qualitative et semi-quantitative des minéraux argileux présents nous a fourni des informations précieuses sur les phénomènes de diagénèse tardive, qui a pu affecter les coupes étudiées. Plus la proportion en minéraux argileux sensibles à la hausse de température est faible, plus la diagénèse a été importante. En plus de l'analyse semi-quantitative des minéraux argileux, l'indice de cristallinité de l'illite a été calculé. Il s'agit de la largeur à mi-hauteur du pic (001) à 1 nm de l'illite sur l'essai glycolé (Kübler et Jaboyedoff, 2000). Plus cet indice est faible, plus les phénomènes d'altération post-dépôt ont été importants. L'étude du cortège argileux ainsi que le calcul de l'indice de cristallinité ont donc été réalisés pour chaque coupe étudiée, avant toute autre analyse, afin d'estimer l'importance de la diagénèse. Les résultats obtenus pour chacune des coupes étudiées seront présentés au début du chapitre II, en préambule des résultats obtenus à partir des deux principales méthodes dans les régions étudiées.

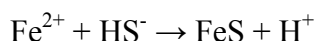
#### ***4.4 L'analyse morphologique des grains de pyrite***

L'analyse morphologique des grains de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) a été réalisée sur quelques échantillons provenant des horizons KW. Cette analyse s'est faite à partir de deux méthodes distinctes. La première méthode consiste à extraire et isoler les minéraux de pyrite contenus dans les sédiments grâce à différentes attaques acides (HCl, HF), afin d'éliminer les parties carbonatées et silicatées. Les grains de pyrite sont ensuite observés à la loupe binoculaire. La seconde méthode consiste en l'analyse de lames minces au microscope électronique à balayage (SEM). L'observation de ces lames en mode électron rétrodiffusé révèle les minéraux riches en Fe, qui se distinguent facilement par leur brillance, du fait de leur forte densité, à l'intérieur d'une matrice carbonatée, qui, elle, est plus sombre.

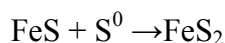
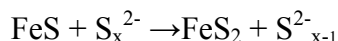
Dans les sédiments marins, la pyrite se forme sous des conditions appauvries en O<sub>2</sub> mais riches en soufre (S), le plus souvent non loin de l'interface entre milieu oxygéné et milieu réducteur (Canfield et al., 1992; Lyons, 1997; Wilkin et Barnes, 1997a, 1997b). La formation de ce sulfure de fer est le résultat d'une succession de réactions chimiques complexes. Celle-ci débute par la minéralisation anaérobie de la MO par sulfato-réduction bactérienne, dont la formule est la suivante :



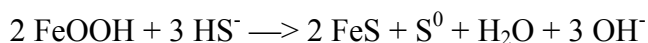
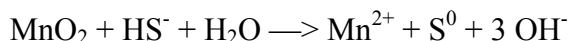
Cette réaction est contrôlée par la concentration en sulfates, en fer réactif et en MO (Berner, 1970, 1984; Strauss, 1997; Raiswell et Canfield, 1998). Elle libère des ions sulfurés (HS<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S), qui peuvent être combinés avec du fer réactif pour former de la pyrite. La formation de ce sulfure de fer peut se réaliser par précipitation directe (Berner, 1984; Middelburg, 1991), mais, dans la plupart des cas, elle nécessite l'intervention d'un précurseur métastable FeS, qui peut être du FeS en cristaux désordonnés, de la mackinawite (FeS<sub>1-x</sub>) ou de la greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) (Hurtgen et al., 1999). Le précurseur FeS se forme suivant la réaction :



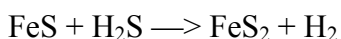
Une fois formé, ce précurseur peut réagir avec un soufre de valence zéro (ou proche de zéro), S<sup>0</sup> ou S<sub>x</sub><sup>2-</sup> pour former de la pyrite suivant les réactions (Butler et al., 2004) :



Ce soufre zéro-valent peut résulter de l'oxydation d' H<sub>2</sub>S près de l'interface entre milieu oxygéné et milieu réducteur par des oxydants, tels que O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>2</sub>, FeOOH (Middelburg, 1991). En milieu euxinique, MnO<sub>2</sub> et FeOOH étant les seuls oxydants présents, le soufre intermédiaire se forme selon les réactions suivantes (Middelburg, 1991) :



Dans les milieux réducteurs, où les oxydants sont absents, la pyrite se forme à partir de la réaction suivante (Rickard, 1997; Canfield et al., 1998; Butler and Rickard, 2000) :



Récemment, il a été démontré que l'étude de la taille des grains de pyrite, présents à l'intérieur des horizons sédimentaires, peut fournir des informations non négligeables sur les conditions de dépôt lors de la formation de ce minéral, en particulier sur l'oxygénation du milieu à l'interface eau-sédiment ou au sein de la colonne d'eau (Wilkin et al., 1996, 1997; Wignall et Newton, 1998; Taylor et Macquaker, 2000; Lyons et al., 2003; Bond et al., 2004; Wignall et al., 2005). En fonction de la position de l'interface entre milieu oxygéné et milieu réducteur, le diamètre des grains de pyrite peut varier.

Lorsque l'interface redox se situe à l'intérieur des sédiments, à quelques centimètres de l'interface eau-sédiment, qui, elle, est oxygénée, les grains de pyrite peuvent se former à l'intérieur des sédiments et se développer. L'apport d'éléments oxydants, de la colonne d'eau vers les sédiments, nécessaire à la croissance de la pyrite, est assuré par des phénomènes de diffusion, de bioturbation, etc. De telles conditions entraînent donc la formation de grains de pyrite de grande taille (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) généralement de forme framboïdale.

Au contraire, lorsque l'interface redox se situe au sein de la colonne d'eau, les grains de pyrite se forment dans la colonne d'eau, non loin de l'interface entre milieu oxygéné et milieu réducteur, mais ne peuvent se développer. Sitôt formée, du fait de sa forte densité, la pyrite coule vers le fond et cesse de croître. De telles conditions entraînent donc la formation de grains de pyrite de petite taille (quelques  $\mu\text{m}$ ) et généralement automorphes (Wilkin et al., 1996, 1997; Wignall and Newton, 1998).

## **4.5 Méthodes annexes**

Dans ce manuscrit, en plus des données obtenues à partir des méthodes décrites ci-dessus, d'autres résultats obtenus par des collaborateurs seront présentés. L'étude des micro-faciès a été réalisée en collaboration avec Abderrazak El Albani (Université de Poitiers), Xavier Devleeschouwer (Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique), Ivan Berra (Université libre de Bruxelles) et Johann Médina (Université de Lille 1). Les données de géochimie isotopique ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ) proviennent des études réalisées par Michael Joachimski (Université d'Erlangen).

## 5 L'ORGANISATION DU MEMOIRE

Le mémoire, qui est principalement constitué de publications publiées ou soumises, s'organise en trois parties, divisées en plusieurs chapitres. Parmi ceux-ci, quatre chapitres correspondent à des manuscrits qui ont été rédigés au cours de cette thèse et qui sont en cours de publication ou de correction dans des revues internationales. Les paragraphes, qui suivent, donnent un aperçu rapide de chaque partie et des chapitres qui les composent.

La partie A "**Contexte Général**" se compose de deux chapitres, qui synthétisent l'état actuel des connaissances publiées sur le Dévonien, d'une part, et sur la limite F-F et les horizons KW, d'autre part.

Le chapitre I "**Le Dévonien: une période charnière**" insiste sur la place particulière qu'occupe le Dévonien dans l'évolution à long terme de paramètres environnementaux majeurs, tels que la concentration en CO<sub>2</sub> et en O<sub>2</sub> dans l'atmosphère, paramètres qui sont liés aux variations du cycle biogéochimique du C enregistrées au cours de cette période. Ce chapitre permet aussi de reconstituer le contexte paléo-environnemental pour cette période de temps, marquée par une activité tectonique et des changements climatiques importants.

Le chapitre II "**La limite Frasnien-Famennien**" traite des données de la littérature sur l'enregistrement paléontologique, sédimentaire et géochimique à la transition entre les étages du Frasnien et du Famennien. Après une synthèse paléontologique des principaux organismes qui ont été affectés par la crise à la limite F-F ou qui lui ont survécu, cette partie insiste sur les informations obtenues par l'étude sédimentologique des microfaciès, par l'analyse des signaux isotopiques et par les études de géochimie organique sur les biomarqueurs. En conclusion de ce chapitre, les différentes hypothèses, émises au cours des ces trente dernières années pour expliquer les événements au Dévonien Terminal, seront évoquées et analysées.

La partie B de ce mémoire "**Résultats**" se compose de deux chapitres, qui regroupent toutes les données acquises au cours de ce travail de thèse. Les chapitres III et IV exposent les données, obtenues dans les deux principales zones d'étude de cette thèse, que sont la Meseta Occidentale (Maroc Central, Maroc) et le Massif Schisteux Rhénan (Montagne du Harz, Allemagne), et qui ont fait l'objet de deux manuscrits actuellement soumis.

Le chapitre III "**Changements environnementaux à la limite Frasnien-Famennien dans le Maroc Central (Nord du Gondwana): étude intégrée du magnétisme des roches et de la géochimie**" correspond à un manuscrit soumis à *Geological Society of London Special Publication* en décembre 2004. Ce chapitre traite des résultats obtenus à partir des deux méthodes différentes que sont le magnétisme des roches et la géochimie inorganique. La première méthode a pour but d'étudier les variations des flux détritiques à partir de l'enregistrement sédimentaire des paramètres magnétiques, tels que la susceptibilité magnétique, l'aimantation et la coercivité, et de relier ces variations aux fluctuations eustatiques. La seconde méthode est utilisée afin d'analyser, de manière précise, la mise en place des horizons KW et de reconstituer, à partir des concentrations en éléments traces, les conditions paléoenvironnementales à la limite Frasnien-Famennien, telles que le niveau d'oxygénation ou la productivité.

Le chapitre IV "**Les horizons Kellwasser au Frasnien terminal dans la région des Montagnes du Harz (Allemagne): deux périodes d'appauvrissement en oxygène résultant des mécanismes contrastés**" correspond à un manuscrit soumis à *Chemical Geology* en septembre 2005. Ce chapitre étudie la mise en place de conditions réductrices, lors de la formation des deux horizons KW, sur l'enregistrement sédimentaire à partir des trois coupes, Aeketal, Hühnertal et Kellwassertal, situées dans les Montagnes du Harz (Allemagne). L'analyse géochimique a permis de mettre en évidence des différences dans le degré d'oxygénation, au sein des deux horizons noirs. Ces différences observées entre les deux horizons KW sont attribuées à des modes différents de formation des conditions réductrices.

La partie C de ce mémoire "**Synthèse**" se compose de trois chapitres. Les deux premiers chapitres présentent une synthèse de résultats obtenus à partir des deux principales méthodes utilisées au cours de cette thèse, que sont la géochimie inorganique et le magnétisme des roches. Le dernier chapitre permet de discuter nos résultats et de conclure ce mémoire.

Le chapitre V "**Mise en évidence par le magnétisme des roches d'une transition climatique majeure à la limite Frasnien-Famennien**" constitue une synthèse des résultats obtenus sur différentes coupes, datant du Dévonien terminal, par une approche basée sur le magnétisme des roches. Ce chapitre correspond à un manuscrit, soumis à *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* en octobre 2005. Cet article synthétise les données acquises au cours de ces dernières années à partir de six coupes de références, que sont Beringhausen Tunnel, Steinbruch Schmidt, Hühnertal (Allemagne), Coumiac (France), Anajdam et Er-

foud (Maroc). L'étude du signal de susceptibilité magnétique et l'identification des minéraux contrôlant ce signal ont permis de mettre en évidence un contrôle important de la contribution ferromagnétique, peu ou pas affectée par les phénomènes de diagenèse dans la plupart des coupes étudiées. L'analyse spatio-temporelle du signal de susceptibilité magnétique a révélé des variations importantes de la concentration en éléments ferromagnétiques, en particulier à la limite F-F. Ces fluctuations, mises en parallèle avec les fluctuations du niveau marin, résulteraient de perturbations climatiques, importantes au cours du Dévonien terminal.

Le chapitre VI "**Productivité et conditions réductrices en eaux profondes à la limite Frasnien-Famennien des deux côtés de la ceinture Eovarisque : contraintes par la géochimie des éléments traces**" présente l'étude de quatre coupes par une approche basée exclusivement sur la géochimie inorganique. Ce chapitre correspond à un article publié dans *Over, D.J., Morrow, J.R., and Wignall, P.B., eds. Understanding Late Devonian and Permian-Triassic Biotic and Climatic Events: toward an integrated approach. Developments in Palaeontology and Stratigraphy, Elsevier Publications (Chapitre 8, 199-224)*. L'étude comparée, par analyses géochimiques, des coupes de Bou-Ounebdou, Anajdam, La Serre et Aekehtal, a révélé la présence de bouffées de productivité primaire quelques centimètres sous la limite F-F, quel que soit l'environnement de dépôt. Cette étude a aussi mis en évidence la persistance des conditions anoxiques dans les environnements de bassins après la limite F-F, alors qu'elles cessent à la limite F-F pour les environnements plus superficiels de plates-formes et de hauts-fonds marins. Ces changements sont attribués à une eutrophisation du milieu marin et sont principalement contrôlés par des variations rapides du niveau marin.

Le Chapitre VII de ce mémoire "**Discussions et Conclusion**" reprend les résultats les plus marquants obtenus au cours de ces trois années de recherche et les différentes informations, qui en ont été déduites, afin de proposer des scénarios possibles et des modèles pour expliquer la formation des horizons KW à la limite F-F et leur possible lien avec les perturbations liées au cycle biogéochimique du C au cours du Dévonien.

Par souci de lisibilité, les références bibliographiques de ces différents chapitres ont été regroupées dans une seule et même liste, à la fin de ce mémoire, dans la section "**Références bibliographiques**". Les données, obtenues au cours de ce travail de thèse et utilisées dans les différents chapitres, sont regroupées, par zones d'étude, et par coupes, dans la section "**Annexe 1**". Enfin, un manuscrit soumis et un article, qui ont été rédigés en collaboration avec d'autres chercheurs grâce, en partie, aux données, ont été mis à la suite dans la section "**Annexe 2**".

# **PARTIE A.**

## ***CONTEXTE GENERAL***

*La vérité, c'est qu'il n'y a pas de vérité  
(y compris celle-ci)  
(Devise Shadok)*





# **CHAPITRE I.**

## **Le Dévonien : une période charnière**



# INTRODUCTION

Au cours du Paléozoïque, le Dévonien représente une période de profonds changements environnementaux, qui se répercutent sur la biosphère, la lithosphère et l'atmosphère. Nous ne ferons ici qu'une présentation succincte des modifications majeures qui s'opèrent durant le Dévonien, en les replaçant dans le contexte géologique de l'époque, principalement dominé par l'activité tectonique. Une étude plus précise des phénomènes, qui ont lieu à la limite F-F, sera faite dans le chapitre suivant. De plus, les relations de cause à effet entre les différents paramètres environnementaux, abordées ici de manière sommaire, seront discutées de manière plus précise dans les chapitres suivants, en particulier dans le chapitre VII "*Discussions et Conclusions*".

## 1 LES PERTURBATIONS ATMOSPHERIQUES

### 1.1 *Les variations des teneurs en CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>*

Au niveau atmosphérique, plusieurs modélisations (Berner, 1991, 1994, 1998; Berner et Kothavala, 2001), corroborées par des estimations indirectes de la pression de CO<sub>2</sub> atmosphérique (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>) (Royer et al., 2004), ont montré que le Dévonien était une période de transition entre le Silurien, durant lequel la valeur de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> aurait été de l'ordre de 10 à 16 fois la valeur actuelle (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 280 ppm = 1 Pre-industrial Atmospheric Level (PAL)), et le Carbonifère qui aurait présenté une valeur de la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> proche de la valeur actuelle. Selon les estimations de Berner et Kothavala (2001), au cours du Dévonien, la valeur de la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> aurait oscillé entre 6 à 13 fois la valeur de la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> actuelle. Plus précisément, le Dévonien inférieur aurait été marqué par une hausse de la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> d'environ 1000 ppmv, pour atteindre des valeurs proches de 3700 ppmv (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> ≈ 13 PAL) aux alentours de 390 Ma (**Figure 1a**). Puis, une diminution sensible de la teneur en CO<sub>2</sub> est observée. Sur quelques Ma, les valeurs de la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> décroissent et atteignent des valeurs proches de 1700 ppmv (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> ≈ 6 PAL) au Dévonien supérieur. Cette diminution se poursuit jusqu'à la limite Carbonifère-Permien (C-P), où les valeurs les plus basses sont observées (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> ≈ 300 ppmv ≈ 1 PAL).

Cette baisse sensible de la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, au cours du Dévonien moyen à supérieur, s'accompagne d'une hausse importante de la teneur en O<sub>2</sub> (Berner,

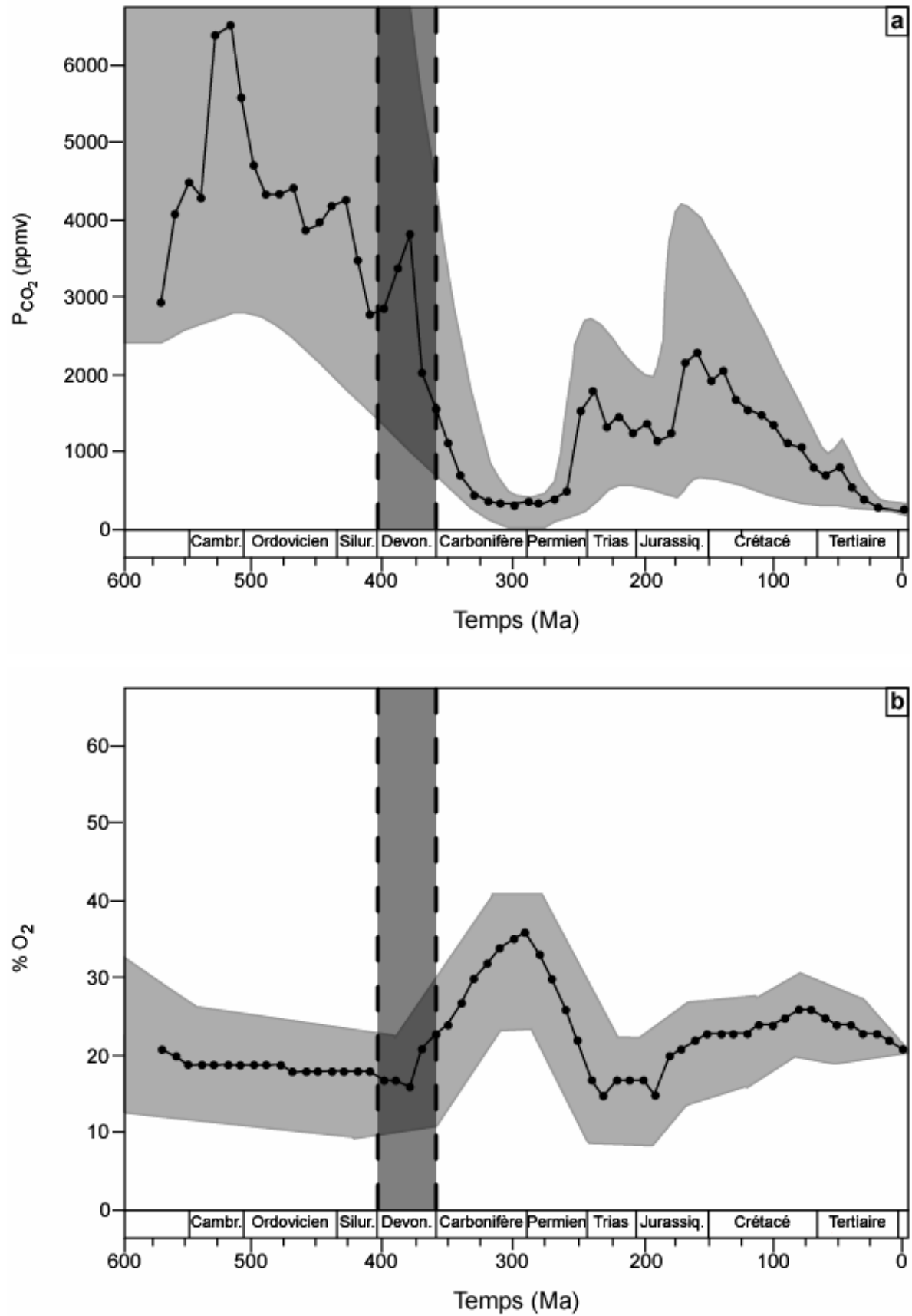
2001; Berner et al., 2003). Selon de récentes modélisations, le pourcentage en O<sub>2</sub> atmosphérique aurait faiblement diminué du Cambrien au Silurien pour atteindre des valeurs légèrement inférieures à 20% à la base du Dévonien (**Figure 1b**). Comme pour la teneur en CO<sub>2</sub>, le Dévonien enregistre deux tendances opposées de la concentration en O<sub>2</sub>. De 400 à 380 Ma, le pourcentage en O<sub>2</sub> continue de décroître pour atteindre la valeur la plus faible enregistrée au cours du Paléozoïque (%O<sub>2</sub> ≈ 16%). Puis, de 380 à 365 Ma, l'atmosphère s'enrichit en O<sub>2</sub>. Sur quelques Ma, le pourcentage augmente de 7%. Cette augmentation sensible de la concentration en O<sub>2</sub> se poursuit, mais de manière plus progressive, au cours du Carbonifère, pour atteindre des valeurs légèrement supérieures à 35% à la limite C-P (Berner et al., 2003).

Au niveau des teneurs en O<sub>2</sub> et en CO<sub>2</sub> atmosphérique, le Dévonien représente donc une période charnière au sein du Paléozoïque, car cette période enregistre un changement important de l'évolution à long terme de ces deux gaz. Ce changement, qui intervient aux alentours de 380 Ma, est marqué par une diminution importante de la teneur en CO<sub>2</sub> sur une quinzaine de Ma et une hausse, tout aussi rapide, du pourcentage en O<sub>2</sub>. Ces variations synchrones et inverses indiquent clairement une perturbation dans les cycles du carbone et de l'oxygène au cours du Dévonien.

## ***1.2 Les conséquences climatiques***

Le CO<sub>2</sub> étant un gaz à effet de serre, la principale conséquence de la baisse sensible de la concentration de ce gaz dans l'atmosphère est le passage d'un climat chaud de type "greenhouse", durant l'Ordovicien et le Silurien, à un climat froid de type "icehouse", au cours du Carbonifère (Fisher et Arthur, 1977). Le Dévonien représente donc une période de transition entre ces deux types de climats bien distincts, marquée par une baisse des températures. D'après certaines études, ce changement climatique pourrait s'opérer à la limite entre le Dévonien moyen à supérieur (Eiffélien-Givétien-Frasnien) et le Dévonien terminal (Famennien) (Isaacson et al., 1999; Streel et al., 2000). Les premières traces de glaciation sont observées au cours du Famennien terminal (Caputo, 1985).

L'O<sub>2</sub> intervient principalement dans les processus géologiques, liés à l'oxydation et à l'enfouissement de la MO et de la pyrite, et dans les réactions biologiques, liées à la photosynthèse et à la respiration (Berner et al., 2003). Par conséquent, l'évolution à long terme du pourcentage en O<sub>2</sub>, et plus particulièrement, celle qui est enregistrée au cours du Dévonien, est vraisemblablement liée à des changements importants dans la lithosphère et dans la biosphère, changements que nous allons détailler ci-dessous.



**Figure 1.** Evolution, au cours des temps phanérozoïques, des teneurs atmosphériques (a) en CO<sub>2</sub> (modifiée d'après Berner et al., 2003) et (b) en O<sub>2</sub> (modifiée d'après Berner et al., 2003).

## 2 LES PERTURBATIONS LITHOSPHERIQUES

### 2.1 *Les variations des signaux isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{34}\text{S}$*

Les perturbations dans le cycle de carbone et de l'oxygène sont confirmées par l'enregistrement isotopique du  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates. A partir de la figure 2a, il apparaît qu'après une phase d'augmentation progressive de l'Ordovicien au Silurien, durant laquelle les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  passent progressivement de -1,0 à 0,5‰, une hausse importante et rapide du  $\delta^{13}\text{C}$  est enregistrée au cours du Dévonien. Les valeurs passent de 0,5 à environ 2,5‰ en 50 Ma. Cette tendance vers des valeurs plus élevées se poursuit jusqu'au Carbonifère moyen (Holser et al., 1996).

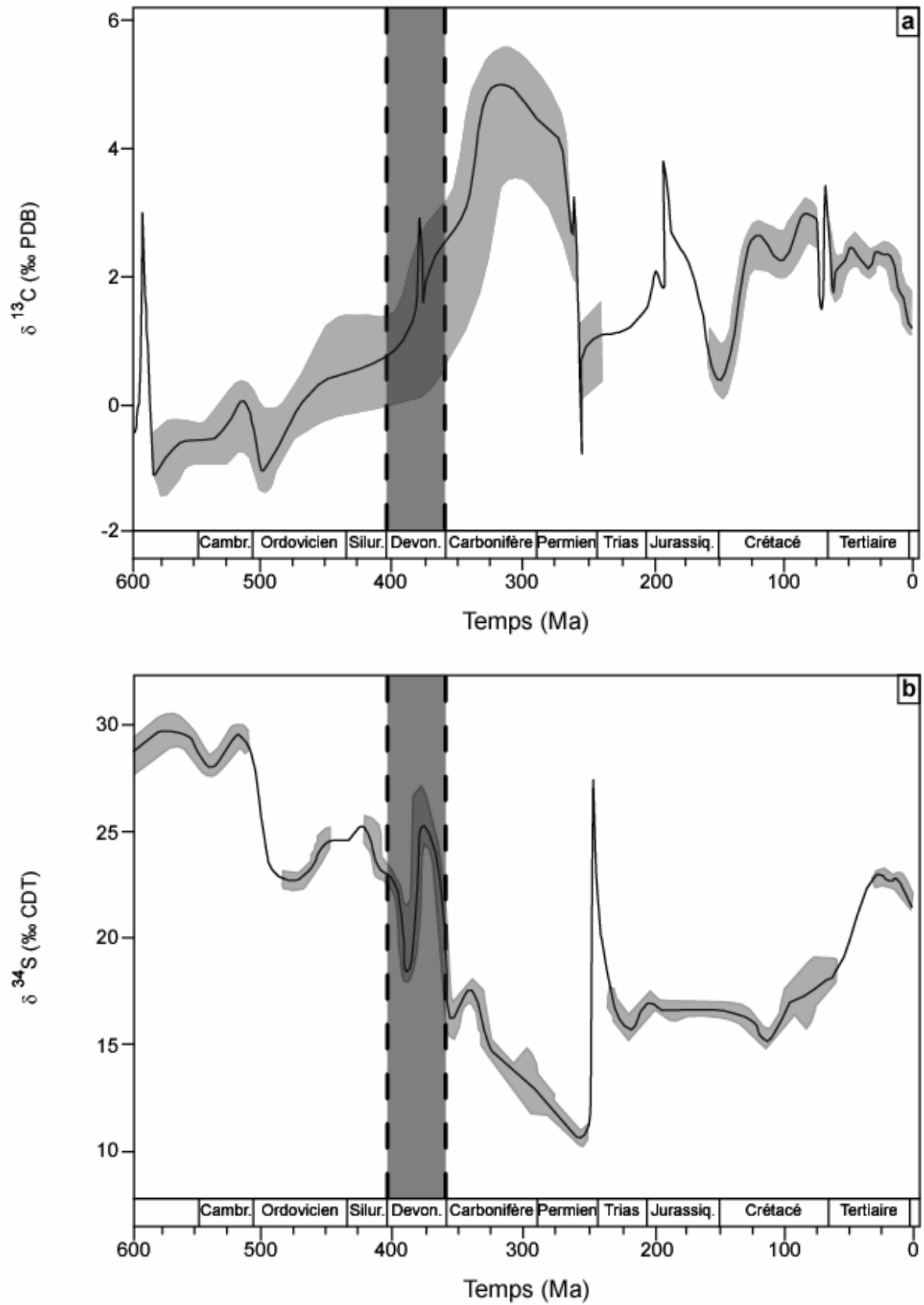
A grande échelle, le signal isotopique du  $\delta^{13}\text{C}$ , enregistré dans des carbonates, reflète le rapport entre la fraction en  $\text{C}_{\text{org}}$  produit, et celle qui est enfouie dans les sédiments (Holser et al., 1996). Dans le réservoir marin de carbonates, l'isotope léger  $^{12}\text{C}$  est préférentiellement incorporé dans la fraction biogénique, qui est liée au phytoplancton, puis sédimenté. Une augmentation sensible du  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates reflète une diminution de la concentration en isotope léger  $^{12}\text{C}$  et correspond donc à un enfouissement plus important de  $\text{C}_{\text{org}}$ . Cet enfouissement résulte soit d'une hausse de la productivité primaire, soit d'une hausse de la préservation du  $\text{C}_{\text{org}}$ , causée par le développement de conditions appauvries en  $\text{O}_2$ , soit d'une combinaison de ces deux phénomènes (Kump et Arthur, 1999). Par conséquent, la hausse progressive des valeurs du signal isotopique du  $\delta^{13}\text{C}$ , observée au cours du Dévonien, résulterait d'une hausse de l'enfouissement en  $\text{C}_{\text{org}}$ . Cette augmentation de la quantité de  $\text{C}_{\text{org}}$  enfoui peut être mise en relation avec le refroidissement climatique progressif observé à long terme.

Contrairement au signal du  $\delta^{13}\text{C}$  qui a tendance à augmenter de l'Ordovicien jusqu'au Carbonifère moyen, le signal isotopique du  $\delta^{34}\text{S}$  dans les sulfates a plutôt tendance à diminuer de manière progressive (**Figure 2b**). Le Dévonien est la seule période du Paléozoïque présentant des fluctuations importantes. Le Silurien enregistre une baisse progressive du signal isotopique du  $\delta^{34}\text{S}$  qui atteint des valeurs proches de 23‰ à la limite Silurien-Dévonien. De 405 Ma à 390 Ma, la base du Dévonien est caractérisée par une baisse bien marquée des valeurs du  $\delta^{34}\text{S}$ , qui décroissent d'environ 5‰. Puis, ces valeurs augmentent de manière drastique, pour atteindre un pic positif ( $\delta^{34}\text{S} \approx 25\text{‰}$ ), entre 390 et 380 Ma. Le sommet du Dévonien est marqué par une baisse sensible du signal du  $\delta^{34}\text{S}$  ; les valeurs atteignent des valeurs proches de

15‰ à la base du Carbonifère (Holser et al., 1996). Cette diminution des valeurs se poursuit jusqu'à la limite Permo-Trias (P-T) ( $\delta^{34}\text{S} \approx 10\text{‰}$ ), mais de manière plus progressive.

D'après Strauss (1997), les variations du signal isotopique du  $\delta^{34}\text{S}$ , observées au cours des temps phanérozoïques, reflètent les changements dans la géochimie des réservoirs océaniques du cycle du soufre. A l'échelle des temps géologiques, la précipitation de minéraux évaporitiques ainsi que la réduction des sulfates et la formation de pyrite sont les principaux processus intervenant dans le cycle géochimique du soufre. Les variations isotopiques enregistrent les différences entre les taux de formation et de dépôt de sulfures réduits (pyrite) et de sulfures oxydés (évaporites). La réduction des sulfates s'accompagne d'une utilisation et d'une incorporation préférentielle de l'isotope léger  $^{32}\text{S}$  dans les sulfures, ce qui provoque un enrichissement en isotope lourd  $^{34}\text{S}$  dans le réservoir océanique. Les sulfates dissous enrichis en  $^{34}\text{S}$  peuvent ensuite précipiter et former des minéraux évaporitiques. Selon Strauss (1999), les fluctuations du signal isotopique à long terme du  $\delta^{34}\text{S}$  témoignent de changements dans la quantité de pyrite formée et enfouie dans le réservoir sédimentaire. Une hausse du signal isotopique en  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfates évaporitiques résulterait ainsi d'une augmentation de la production et de l'enfouissement de pyrite. Le Dévonien correspond donc à une période charnière, qui marque la transition entre une période d'enfouissement élevé de pyrite, durant l'Ordovicien et le Silurien, et une période d'enfouissement de pyrite relativement faible, durant le Carbonifère et le Permien. Selon Strauss (1999), cette transition, qui s'opère au cours du Dévonien supérieur vers 380 Ma, est attribuée au développement des plantes vasculaires sur les continents. Le développement des plantes vasculaires s'accompagne de l'apparition de la lignine, ce qui favorise l'apport d'une MO terrestre plus difficilement dégradable (Retallack, 1997). Cette diminution progressive du  $\delta^{34}\text{S}$  au cours du Paléozoïque supérieur est à mettre en relation avec l'évolution inverse du  $\delta^{13}\text{C}$ , les deux signaux reflétant chacun des changements importants concernant la MO et les conditions redox dans les environnements marins.

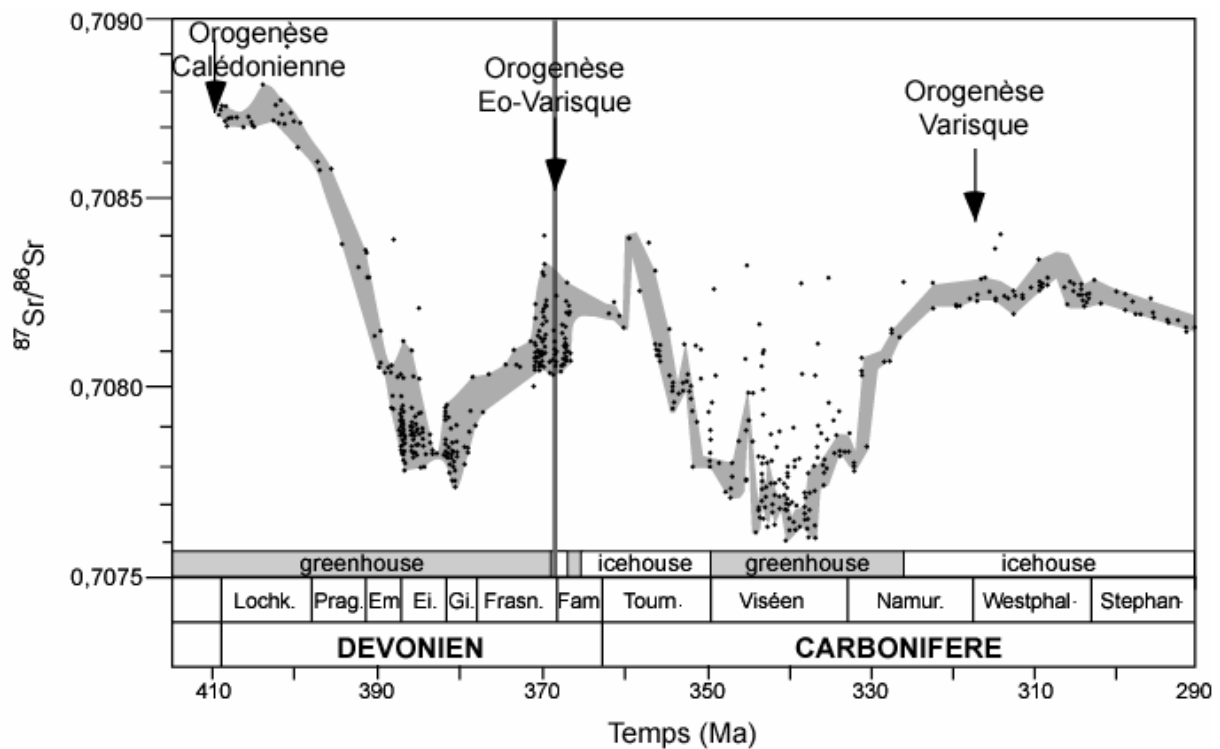




**Figure 2.** Evolution, au cours des temps phanérozoïques, des signaux isotopiques (a) du  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates et (b) du  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfates marins (modifiée d'après Holser et al., 1996).

## 2.2 Les variations du signal isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

A une échelle de temps plus courte, le signal isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des eaux des mers, mesuré à partir de coquilles de brachiopodes, enregistre une diminution notable des valeurs, qui décroissent de 0,7087 à 0,7078, au cours du Dévonien basal à moyen (Lockhovien-Givétien). Puis les valeurs du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  augmentent sensiblement, pour atteindre des valeurs proches de 0,7083 au cours du Dévonien terminal (Frasnien-Famennien) (Veizer et al., 1999). Enfin, après une phase de relative stagnation, qui persiste jusque 360 Ma, ces valeurs décroissent à nouveau pour atteindre des valeurs minimales de 0,7076 au cours du Viséen (Figure 3).



**Figure 3.** Evolution du rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , au cours du Dévonien et du Carbonifère (Lochk.: Lochkovien, Prag.: Pragien, Em.: Emsien, Ei.: Eiffélien, Gi.: Givétien, Frasn.: Frasnien, Fam.: Famennien, Tourn.: Tournaisien, Namur.: Namurien, Westphal.: Westphalien, Stephan.: Stephanien) (compilée d'après Bruckschen et al., 1999 et Veizer et al., 1999)

Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des océans est principalement contrôlé par le rapport existant entre l'apport en isotope léger,  $^{86}\text{Sr}$ , provenant de sources hydrothermales océaniques, et l'apport en isotope lourd,  $^{87}\text{Sr}$ , provenant de l'altération des roches silicatées continentales (Holser et al., 1996; Veizer et al., 1997). Les baisses sensibles de ce rapport au cours du Dévonien inférieur et du Carbonifère inférieur, seraient dues à une altération plus importante des basaltes océaniques, alors que les hausses importantes, enregistrées à la base du Frasnien et du Namurien,

témoigneraient d'une dénudation continentale plus importante (Veizer et al., 1999). L'augmentation de l'altération continentale est généralement reliée à la mise en place de phases orogéniques importantes et de changements climatiques.

### ***2.3 Le contexte tectonique***

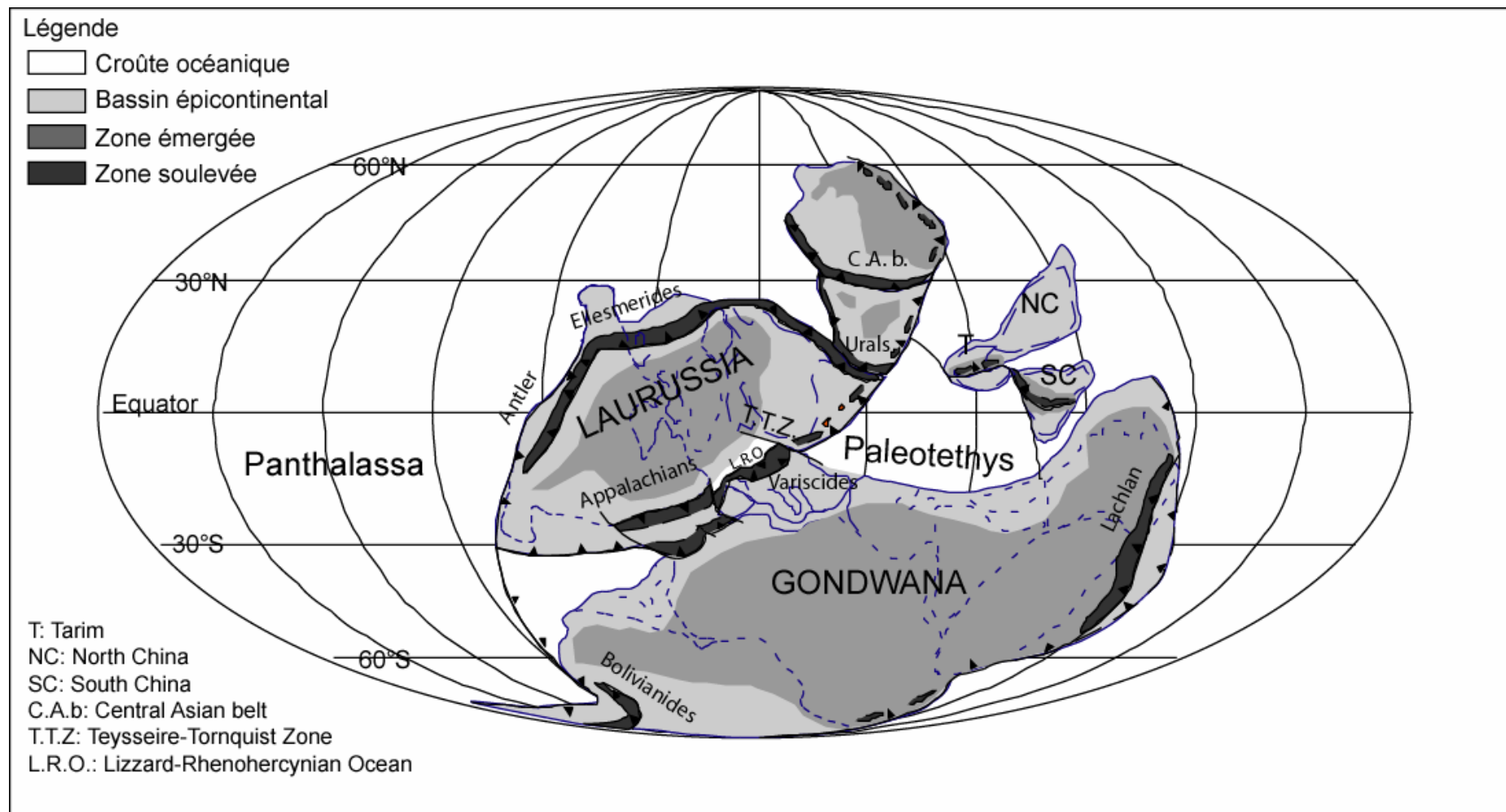
Au cours du Paléozoïque supérieur, trois orogénèses majeures, l'orogénèse calédonienne, l'orogénèse éovarisque et l'orogénèse varisque, se succèdent et aboutissent, par accretion des blocs continentaux, à la formation de la Pangée au cours du Permien. Le Dévonien enregistre, à sa base, la fin de l'orogénèse calédonienne, qui débute au cours du Silurien et, à son sommet, la mise en place de l'orogénèse éovarisque. Le début de l'orogénèse éovarisque est daté aux alentours de 380 Ma et mène à l'édification des ceintures orogéniques appalachiennes aux Etats-Unis (Ettensohn, 1987; Murphy et Keppie, 1998), ellesmeriennes au Canada (Embry, 1991), varisques en Europe de l'Ouest (Tait et al., 1997; Matte, 2001) et en Afrique du Nord (Piqué et al., 1993; Echarfaoui et al., 2002) et ouralienne en Asie du Nord (Matte, 1995). Ces chaînes de montagnes résultent des collisions des plaques lithosphériques de la Laurussia, du Gondwana, du Kazakhstan et de la Sibérie.

La Figure 4 représente une reconstruction de la paléogéographie pour le Dévonien terminal. Au Dévonien, la dynamique des plaques mène à un rassemblement progressif des paléocontinents, qui sont majoritairement concentrés autour de l'équateur. La Laurussia ou continent des "Vieux Grès Rouges", qui est constituée de l'Amérique du Nord, et d'une partie de l'Europe, était dans une position équatoriale. Le Gondwana, qui rassemble Amérique du sud, Afrique, Antarctique, Australie, Inde, Arabie et Iran, se situait, quant à lui, dans l'hémisphère Sud. Seules, quelques plaques lithosphériques, telles que les plaques de Chine du Nord et de Chine du Sud, se situaient dans l'hémisphère Nord.

Au Dévonien inférieur, la Laurussia était séparée du Gondwana par l'Océan Massif Central, dont la taille varie entre 300 et 3000 km selon les reconstructions (Mc Kerrow et al., 2000; Tait et al., 2000). Cette variation de taille est principalement due à l'imprécision de la paléoposition du Gondwana durant cette période de temps. Au Dévonien supérieur, les deux paléocontinents sont entrés en collision le long de la chaîne appalachienne et éovarisque et ne sont plus séparés que par des mers épicontinentales (Averbuch et al., 2005). Ceci a été confirmé par de nombreux indices sédimentologiques et paléontologiques, qui indiquent une position relativement proche des deux paléocontinents (Schindler, 1990; Becker et House, 1994; Walliser et al., 1996; Young et al., 2000). Par ailleurs, il est important de noter qu'au

Dévonien supérieur, la plupart des ceintures orogéniques majeures se situaient, elles aussi, à de faibles paléo-latitudes et étaient en position sub-tropicale. A de telles latitudes, le climat était probablement chaud et humide, ce qui a pu favoriser l'altération continentale des roches silicatées (Averbuch et al., 2005). De plus, la collision entre les deux paléocontinents a vraisemblablement modifié la circulation océanique (Copper, 1986).

Au Dévonien supérieur, les quatre régions, étudiées au cours de ce travail, se situaient de part et d'autre de la chaîne éovarisque dans une position subéquatoriale. Les régions des Montagnes du Harz et celle du Massif Schisteux Rhénan devaient se situer vraisemblablement entre 0° et 15° de latitude sud. Les régions de la Meseta Occidentale et de l'Anti-Atlas, quant à elles, étaient probablement plus proches du tropique du Capricorne, entre 15° et 30° de latitude sud.



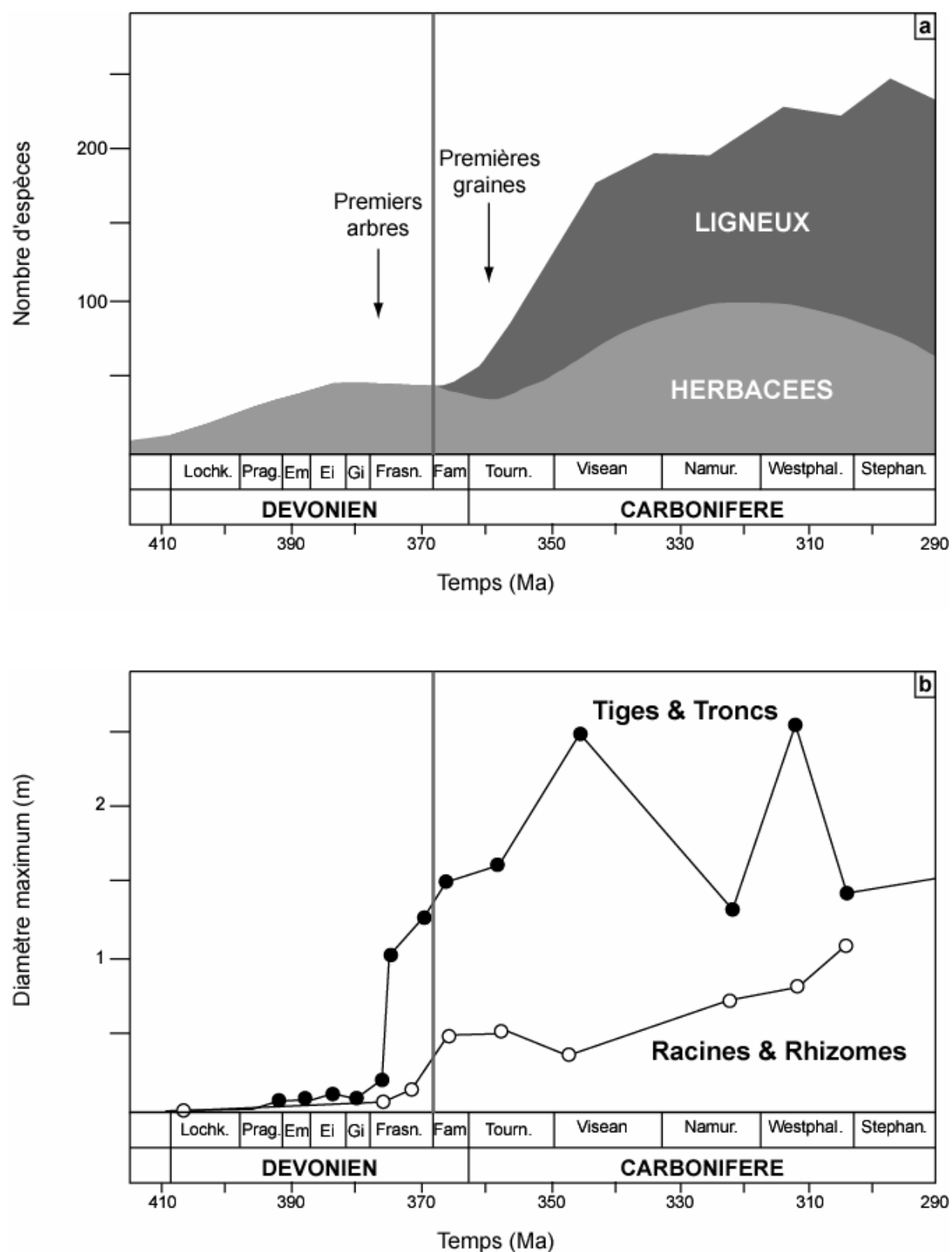
**Figure 4.** Reconstruction paléogéographique du Dévonien terminal (modifiée d'après Averbuch et al., 2005).

### 3 LES PERTURBATIONS BIOLOGIQUES

Au niveau de la biosphère, le Dévonien coïnciderait avec une période de rapides évolutions et diversifications des écosystèmes terrestres et de perturbations des écosystèmes marins. Les modifications les plus importantes, enregistrées dans les environnements marins, étant principalement localisées à la limite entre les étages du Frasnien et du Famennien, nous les évoquerons plus en détail dans le chapitre suivant, consacré à la limite F-F. Nous n'évoquerons ici que les changements enregistrés dans les écosystèmes terrestres.

Sur les continents, le Dévonien est marqué par l'émergence et le développement de nombreuses plantes vasculaires (trachéophytes), semi-aquatiques et terrestres, colonisant des environnements terrestres, auparavant inhabités par les végétaux supérieurs mais occupés par des végétaux primaires (Algeo et al., 1995) (**Figure 5a**). Les premières traces fossiles de feuilles, qui apparaissent chez les Progymnospermes (*Archaeopeteris*), ainsi que celles de paléosols correspondant à un environnement de forêts sont observées au sommet du Givétien (Retalack, 1997, Meyer-Berthaud et al., 1999). Au cours du Dévonien, la diversification des plantes vasculaires s'accompagne des innovations évolutives, que sont une augmentation de la taille des tiges, des troncs, des feuilles et du nombre de stomates, le développement d'un système racinaire et l'apparition d'un mode de reproduction par graines (Algeo et Scheckler, 1998, Beerling et al., 2001; Osborne et al., 2004). Selon certaines études (Algeo et al., 1995, 2001; Algeo et Schlecker, 1998), la pénétration des racines dans le sol serait passée de 20 cm, au Dévonien inférieur, à 80 cm, voire à 1 m, au cours du Dévonien supérieur (**Figure 5b**). Dans le même temps, la taille des plantes vasculaires a aussi fortement augmenté, passant de quelques cm à plus de 30 m (Algeo et al., 1995).

L'impact du développement des plantes vasculaires aurait été multiple et se serait donc traduit par des perturbations aussi bien dans le domaine continental que dans le domaine marin, à court terme comme à long terme. Selon Algeo et al. (1995), le développement du système racinaire et de la rhizosphère a pu favoriser à court terme une intensification de l'altération physique et chimique et de la pédogenèse sur les continents. Cette hausse de l'altération chimique continentale s'est vraisemblablement traduite par un apport plus important en nutriments au niveau des environnements marins.



**Figure 5.** Evolution, au cours des temps phanérozoïques, de la proportion en plantes vasculaires sur Terre **(a)** ainsi que de la taille des végétaux et de leur système racinaire **(b)** (modifiée d'après Retallack, 1997).

A plus long terme, le développement et la colonisation des plantes sur les continents ont eu pour effet une meilleure stabilisation des sols et une altération plus poussée des roches (Algeo et al., 1995). Cette évolution des végétaux supérieurs provoquerait une accélération de la pédogénèse et ainsi entraînerait un enrichissement des sols en argiles par néoformation de minéraux, tels que la kaolinite et la smectite, et par éluviation (Retallack, 1997) au cours du Carbonifère inférieur.

## CONCLUSION

Le Dévonien est donc une période charnière du Paléozoïque entre les périodes de l'Ordovicien-Silurien et du Carbonifère-Permien. Cette période est marquée par des changements environnementaux importants et durables. Elle enregistre une baisse de la teneur en CO<sub>2</sub> et une hausse de la concentration en O<sub>2</sub>. Ces perturbations atmosphériques entraînent le passage d'un climat chaud de type "greenhouse", durant l'Ordovicien et le Silurien, à un climat froid de type "icehouse", au cours du Carbonifère. Ces perturbations atmosphériques et climatiques sont associées à une amplification de l'altération chimique des roches sur les continents, sur lesquels se développent et se diversifient les premières plantes vasculaires. Dans les environnements marins, ces perturbations sont liées à une augmentation de l'enfouissement de C<sub>org</sub>.





# **CHAPITRE II.**

## **La limite Frasnien-Famennien**



# INTRODUCTION

La limite F-F enregistre l'une des cinq crises biologiques majeures qui ont affecté la biosphère au cours des temps phanérozoïques (Raup et Sepkoski, 1982; McGhee, 1996; Walliser, 1996). Par ailleurs, cette limite est caractérisée dans de nombreuses régions du globe par la présence d'un ou deux niveaux sédimentaires riches en MO : les horizons Kellwasser (KW) (Schindler, 1990; Buggisch, 1991). Au sommet de ces niveaux, la limite F-F, proprement dite, est marquée, de façon quasi-générale, par une discontinuité stratigraphique contemporaine d'une baisse significative du niveau marin. Au-delà de la crise biologique bien connue, la limite F-F représente donc une période de perturbations environnementales majeures, tout du moins, dans le domaine marin. Les termes "crise du Frasnien-Famennien" ou "événement Kellwasser" sont ainsi fréquemment utilisés comme synonymes.

Cette limite a fait l'objet de nombreuses publications (McGhee, 1982, 1996; Sandberg et al., 1988; Schindler, 1990; Buggisch, 1991; Walliser, 1996) et des numéros spéciaux, consacrés à cette limite, sont fréquemment publiés (Racki et House, 2002; Balinski et al., 2002; Racki et Narkiewicz, 2004). Ces nombreuses publications servent d'ouvrages de référence pour ce chapitre faisant le point sur la limite F-F, à l'orée de ce travail de thèse.

Avant toute étude de l'enregistrement sédimentaire à la limite F-F, nous évoquerons l'un des problèmes récurrents concernant cette période de temps : il s'agit de la faible contrainte qui existe concernant l'âge précis de cette limite. Puis, après une étude succincte de la crise biologique, enregistrée à la limite F-F, nous nous attarderons plus particulièrement sur la description sédimentologique des horizons KW et sur l'enregistrement du signal géochimique associé à ces horizons. Enfin, dans une dernière partie, et à partir des informations développées dans ce chapitre, nous évoquerons la plupart des hypothèses et modèles qui ont été émis, jusqu'alors, pour expliquer ces changements importants à la limite entre les étages du Frasnien et du Famennien.

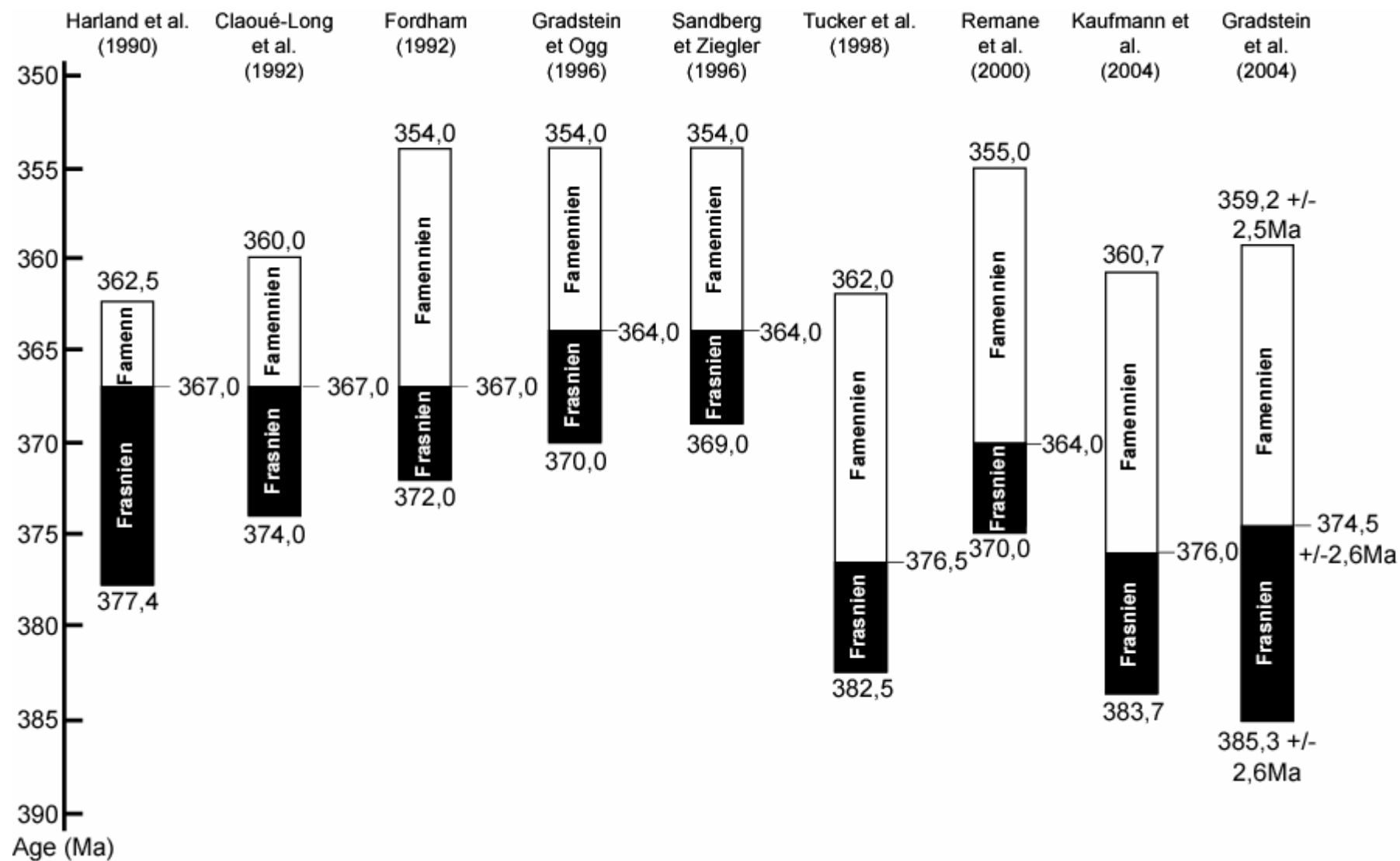
# 1 L'ECHELLE DES TEMPS

## 1.1 *En âge absolu*

Avant d'étudier les nombreux événements qui ont eu lieu au cours du Dévonien terminal, il est primordial d'avoir une idée assez précise de l'âge des limites inférieures et supérieures du Frasnien et du Famennien. Au cours de ces quinze dernières années, de nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer avec précision l'âge absolu de ces limites (Harland et al., 1990; Claoué-Long et al., 1992; Fordham, 1992; Gradstein et Ogg, 1996; Sandberg et Ziegler, 1996; Tucker et al., 1998; Remane et al., 2000; Gradstein et al., 2004; Kaufmann et al., 2004).

D'après les datations parues entre 1990 et 2004, la base du Frasnien oscillerait entre 369 et 385 Ma, la limite F-F entre 364 et 376,5 Ma et le sommet du Famennien entre 354 et 362,5 Ma (**Figure 1**). Du fait des changements dans la datation en âge absolu des limites inférieures et supérieures du Frasnien et du Famennien, la durée respective de chaque étage a, elle aussi, fréquemment varié au cours de ces quinze dernières années. En fonction de l'échelle de temps utilisée, la durée oscillerait entre 5 Ma à 10,4 Ma pour le Frasnien, et entre 4,5 à 14,5 Ma pour le Famennien. Depuis 1998 et l'utilisation de la méthode de la datation de zircons (U-Pb ID-TIMS) provenant de bentonites et de monzonites, une tendance sensible vers une datation plus ancienne de la limite F-F est observée.

Selon les dernières estimations de la commission internationale de stratigraphie, la limite F-F est placée à  $374,5 \pm 2,6$  Ma. Le Frasnien débute vers 385,3 Ma et a une durée d'environ 10,8 Ma, alors que le Famennien s'achève vers 359,2 Ma et représente environ 15,3 Ma (Gradstein et al., 2004). Au cours de ce mémoire, nous prendrons ces datations et ces durées comme références, hormis pour certaines parties, correspondant à des manuscrits soumis avant la parution de ces dernières estimations.



**Figure 1.** Comparaison des âges absolus, obtenus entre 1990 et 2004, pour les étages du Frasnien et du Famennien.

## 1.2 En âge relatif

Comme les datations en âge absolu sont susceptibles d'être remises en question et de varier encore dans les prochaines années, nous utilisons, le plus souvent possible, une échelle de temps en âge relatif. Pour les étages du Frasnien et du Famennien, plusieurs zonations biostratigraphiques existent : la zonation standard établie par Ziegler (1971), la zonation standard révisée par Ziegler et Sandberg (1990) et la zonation du Frasnien, proposée pour la Montagne Noire et définie par Klapper (1989). Pour ce travail, nous utilisons la zonation biostratigraphique établie pour le Dévonien terminal par Ziegler et Sandberg (1990) (**Figure 2**).

	STAGES	Sous-Stages	Zones à conodontes		
Devonien Supérieur	Famennien	supérieur	<i>praesulcata</i> <div><div>S</div><div>m</div></div>	<div><div>FAMENNIE</div><div>FRASNIE</div></div>	<div><div>triangularis M</div><div>linguiformis</div><div>rhenana</div></div>
			<i>expansa</i> <div><div>S</div><div>m</div></div>		
		moyen	<i>postera</i> <div><div>S</div><div>i</div></div>		
			<i>trachytera</i> <div><div>S</div><div>i</div></div>		
			<i>marginifera</i> <div><div>S</div><div>m</div></div>		
		inférieur	<i>rhomboidea</i> <div><div>S</div><div>i</div></div>		
			<i>crepida</i> <div><div>S</div><div>m</div></div>		
			<i>triangularis</i> <div><div>S</div><div>m</div></div>		
	Frasnien	supérieur	<i>linguiformis</i>		
			<i>rhenana</i> <div><div>S</div><div>i</div></div>		
		moyen	<i>jamieae</i>		
			<i>hassi</i> <div><div>S</div><div>i</div></div>		
			<i>punctata</i>		
		inférieur	<i>transitans</i>		
			<i>falsiovalis</i> <div><div>S</div><div>i</div></div>		

**Figure 2.** Zonation à conodontes pour le Dévonien supérieur (modifiée d'après Ziegler et Sandberg, 1990). Sous-stages proposés par Sandberg et Ziegler (1998)

D'un point de vue biostratigraphique, la limite, entre les étages du Frasnien et du Famennien, est définie par une hausse importante de l'abondance de l'espèce de conodontes *Palmatolepis triangularis*, qui sépare les zones à *linguiformis* et *triangularis*.

Comme nous l'avons indiqué dans la partie "*Introduction*", notre travail repose principalement sur l'étude à long terme du flux détritique et, à plus court terme, de la concentration d'O<sub>2</sub> et de nutriments dans les environnements marins. L'étude à long terme du flux détritique intègre une période de temps allant de la zone à *falsiovalis* (base du Frasnien) aux zones à *marginifera* et *rhomboidea* (sommet du Famennien inférieur-base du Famennien moyen). L'étude à plus court terme des perturbations, qui se sont déroulées à la limite F-F, intègre une période de temps allant de la base de la zone à *rhenana* (Frasnien supérieur) au sommet de la zone à *triangularis*, (Famennien inférieur).

Pour le Dévonien, il est fréquemment admis que la durée d'une zone à conodontes est de l'ordre de 0.5 Ma. Cette durée oscillerait entre 0.63 Ma (Tucker et al., 1998) et 0.47 Ma (Sandberg et Ziegler, 1996). D'après ces estimations, l'étude à long terme intégrerait donc une période de temps d'environ 10 Ma, alors que l'étude à court terme intégrerait une période de temps d'environ 3 Ma.



## 2 ETUDE PALEONTOLOGIQUE

### 2.1 *Extinctions*

D'un point de vue paléontologique, la limite entre les étages du Frasnien et du Famennien est marquée par une baisse importante de la biodiversité, principalement enregistrée dans le domaine marin. Cette extinction majeure a été découverte par Nevel en 1967. D'après les estimations, la crise du F-F provoque la disparition de 21% des familles (Sepkoski, 1982), plus de 50% des genres (Sepkoski, 1986) et 75 à 82% des espèces (McGhee, 1982) de la faune marine.

La crise du F-F affecte principalement la faune néritique. Les taxons récifaux, péri-récifaux, tels que les stromatoporoïdes et les cnidaires (tabulés et rugueux), sont les organismes les plus affectés durant cette crise (Copper, 1977, 2002; Stearn, 1987) (**Tableau 1**). Les cnidaires les plus développés sont les plus affectés. Pour les organismes récifaux, un déclin progressif du Frasnien moyen (zone à *jamieae*) au Famennien inférieur est observé (Copper, 2002).

En plus de la disparition des organismes récifaux, la limite F-F enregistre l'extinction de nombreux organismes benthiques. Les brachiopodes, qui représentaient environ 75% du benthos, ainsi que les foraminifères subissent des pertes importantes au niveau des taxons typiques des environnements tropicaux (Boucot, 1975; Kalvoda, 1990; McGhee, 1996; Racki, 1998a). Les ordres des Pentamerides et des Atrypides, inféodés aux milieux marins chauds disparaissent totalement (Racki, 1998a; Racki et Balinski, 1998). La plupart des groupes appartenant à l'embranchement des arthropodes sont aussi fortement affectés par la baisse de la biodiversité. La limite F-F marque l'extinction de nombreux taxons chez les trilobites (Feist, 1991; Klapper, 1995), les ostracodes principalement benthiques (Casier et Lethiers, 1998a; 1998b; Casier et al., 1996, 2002; Lethiers et Casier, 1996, 1999; Olempska, 2002) et les phyllocarides (McGhee, 1996). Parmi les ostracodes, 65 à 80% des espèces benthiques disparaissent (Lethiers et Feist, 1991; Lethiers, 1998). Les ostracodes planctoniques, tels que les entomozoaires sont aussi fortement touchés.

Cependant cette crise n'affecte pas exclusivement les organismes benthiques d'environnements superficiels. De nombreux taxons pélagiques présentent une diminution importante de leurs représentants au début du Famennien. Parmi ces taxons, nous pouvons citer les conodontes, les ammoïdes ou les placodermes (McGhee, 1996). Parmi les conodon-

tes, les genres pélagiques *Palmatolepis*, *Ancyrognathus* disparaissent et sont remplacés par *Polygnathus* et le genre néritique *Icriodus*. Enfin, cette crise affecte aussi de nombreuses formes appartenant au zooplancton. Nous pouvons en particulier citer les groupes des chitinozoaires, des cricococonaridés (styliolinides) (McGhee, 1996; Paris et al., 1996).

**Tableau 1.** Estimation du taux d’extinction au niveau des familles, des genres et des espèces pour les principaux taxons marins à la limite F-F.

Taxons	Estimations du taux d’extinction			Sources
	<i>Famille</i>	<i>Genres</i>	<i>Espèces</i>	
Coraux		80%		McGhee, 1996
<i>Tabulés</i>		92%		Scrutton, 1988
<i>Rugeux</i>		60%		Scrutton, 1988
Stromatopores		50%		Stearn, 1987
Brachiopodes		75%		Boucot, 1975
Foraminifères			90%	Brasier, 1988
Bryozoaires	10%	33%		Mc Kinney, 1985
Trilobites	60%			Feist, 1991
Ostracodes		15%	75%	McGhee, 1996; Lethiers et Casier, 1999
Echinodermes				
<i>Astérozoaires</i>	42%			McGhee, 1996
<i>Crinoïdes</i>	32%			McGhee, 1996
Céphalopodes				
<i>Nautiloïdes</i>		59%		Teichert et al., 1979
Conodontes			89%	Aldridge, 1988
Gastéropodes	10%			McKinney, 1985

Cette période de diminution de la biodiversité n’est pas brutale mais se fait plutôt par étapes (Walliser et al., 1989; Schindler, 1990). Un premier pic de disparition d’espèces a lieu à l’intérieur de la zone supérieure à *rhenana*, au niveau de l’horizon KW inférieur. Ce premier pic est marqué, entre autres, chez les trilobites, par la disparition de 50% des espèces et 20% des genres (Feist et Schindler, 1994). Le second pic a lieu au niveau de la zone à *linguiformis*.

Une première phase d'extinction est enregistrée à la base de l'horizon KW supérieur. Selon Feist et Schindler (1994), cette première phase est marquée par la disparition de 100% des espèces, 30% des genres et 63% des familles chez les trilobites. Puis, une deuxième phase d'extinction est observée au sommet de la zone à *linguiformis*. Durant cette seconde phase, la plupart des organismes planctoniques et nectoniques (entomozoaires, ostracodes, cricoconarides, céphalopodes) disparaissent dans la partie supérieure de l'horizon KW supérieur et sont remplacés par des formes benthiques, telles que les bivalves (Schindler, 1990). Il existe donc une gradation dans la disparition des espèces, qui pourrait avoir été causée par un recyclage océanique plus important au sommet de l'horizon KW supérieur (Schindler, 1993)

## **2.2 *Survies et radiations***

A la suite de la crise F-F, certains taxons ont réussi à survivre, parfois en s'adaptant aux conditions environnementales, certains taxons sont apparus, d'autres enfin, peu ou pas affectés par la crise, se sont développés et ont colonisé des environnements nouveaux. Parmi les taxons qui ont survécu à cette crise, la majorité d'entre eux est considérée comme étant inféodée soit à des environnements froids soit à des régions de haute latitude. Ceci est observé chez les stromatopores pour le groupe des Labechiidés (McGhee, 1996). Cette sélection latitudinale dans la survie des organismes face à la crise est aussi vérifiée pour des groupes tels que les brachiopodes et les foraminifères. Chez les brachiopodes, qui étaient les organismes benthiques dominants, Copper (1977) a estimé que 91% des familles inféodées aux basses latitudes (0 à 30°) disparaissaient, alors que seulement 27% des familles vivant à haute latitude (60°) étaient fortement affectées par cette crise. Chez les foraminifères, la microfaune téthysienne, caractérisée par des micro-organismes de types tropicaux à subtropicaux vivant à basse latitude au Frasnien, est remplacée par une faune de haute latitude, de type boréal à tempéré, au Famennien (McGhee, 1996).

Chez de nombreux taxons, il apparaît que les organismes vivant à la surface de la mer ont été plus affectés que les organismes vivant à des profondeurs plus importantes. Ceci est particulièrement observé chez les coraux et les brachiopodes. Chez les coraux du type rugueux, Pedder (1982) et Sorauf et Peder (1986) ont estimé que 96% des genres des eaux superficielles ont disparu au cours de la crise F-F, alors que seulement 30 à 40% des genres vivant dans des eaux profondes ont été affectés par cette crise. Chez les Brachiopodes, les taxons vivant dans les eaux profondes, tels que les Rhynchonelles, ne subissent que de très faibles pertes (Racki et Balinski, 1998).

Parmi les taxons, qui ont survécu à cette crise, différents types d'adaptations morphologiques ont été observés. La plupart de ceux-ci présentent l'effet "Lilliput", qui se traduit par une diminution importante de la taille des organismes au Famennien. Chez les conodontes, une tendance à la diminution de la taille des organismes est observée à l'intérieur des horizons KW, et une tendance à l'augmentation de la taille est observée dans les horizons post-KW (Renaud et Girard, 1999). Chez les trilobites, différentes analyses morphologiques ont mis en lumière une tendance à la réduction de la taille des yeux, parmi des organismes de la famille des Phacops (Feist, 2002; Crônier et al., 2004), dans des niveaux sédimentaires du Frasnien terminal anté-KW. Ces variations sont considérées comme des adaptations évolutives, liées à un approfondissement du milieu marin, au cours du Frasnien. Ces changements morphologiques sont à mettre en relation avec des perturbations environnementales importantes à la limite F-F (Girard et Feist, 1997; Renaud et Girard, 1999).

La crise de la limite F-F ne semble pas affecter les éponges siliceuses, telles que les hexactinellides, qui subissent un "bloom" important lors du Dévonien terminal (Racki, 1990; Geldsetzer et al., 1993; Vishnevskaya et al., 2002). Les taxons de mers froides et profondes semblent avoir survécu préférentiellement à la crise, tels que les éponges siliceuses. Les éponges hexactinellides ne sont pas les seuls organismes siliceux à avoir été relativement peu touchés par la crise. Chez les foraminifères, les taxons qui possèdent des tests siliceux avec des formes relativement simples survivent, alors que 45% des taxons à test calcaire disparaissent (Brasier, 1988). Les perturbations environnementales observées à la limite F-F pourraient vraisemblablement avoir eu un impact sur l'extinction et/ou la survie des organismes en fonction de la composition du test squelettique (Racki, 1998).

Suite à la crise du Dévonien terminal, les écosystèmes marins du Famennien sont dominés par les taxons qui ont été peu, ou pas, affectés par la crise, c'est-à-dire, des organismes typiques des eaux froides et/ou profondes. Parmi les brachiopodes, les Rhynchonelles, les Cyrtospirifers et les Productoids dominent le benthos. Chez les organismes récifaux, les microbialites sont les plus importants bioconstructeurs (Becker et House, 1997; Whalen et al., 2002), mais certains cnidaires sont encore présents, il s'agit principalement de coraux rugueux solitaires (Sorauf, 1989, 1992; Poty, 1999).

## 2.3 Conclusion

La crise à la limite F-F présente plusieurs particularités, qui sont généralement incompatibles avec des extinctions globales en masse, provoquées par des phénomènes globaux et rapides. Contrairement à la crise Crétacé-Tertiaire (K-T), cette crise n'est pas abrupte mais s'étale sur une période de temps assez longue. Selon McGhee (1996), la crise F-F débiterait par la disparition des styliolines dans la zone inférieure à *rhenana* et se terminerait par la disparition des homoctenidés dans la zone inférieure à *crepida*. Cette crise s'étalerait donc sur plus de 3 Ma.

De plus, cette crise n'affecte pas tous les taxons de la même manière. Cette crise semble toucher préférentiellement des organismes sécrétant un squelette calcitique et étant inféodés aux milieux marins de basse latitude, oxygénés et benthiques. Les organismes peu évolués et ceux qui sécrètent un test siliceux sont peu, ou pas, affectés par cette crise (Racki, 1998b). Le déclin taxonomique est largement dépendant de la paléo-latitude et du niveau bathymétrique.

Enfin, la période de recouvrement post-crise n'est pas caractérisée par des radiations importantes et rapides durant le Famennien basal. La principale conséquence de l'extinction en masse à la limite F-F est la reconstruction complète des écosystèmes marins benthiques, tant au niveau écologique que taxonomique (Droser et al., 2000). Au Famennien, la faune marine est dominée par des écosystèmes relativement simples, comparés à ceux qui sont rencontrés au Frasnien, mais elle est toujours dominée par les brachiopodes.

### 3 ETUDE SEDIMENTOLOGIQUE

D'un point de vue sédimentologique, la limite F-F est marquée par la présence de deux horizons noirs, les horizons KW inférieur et supérieur, qui ont été observés et décrits pour la première fois au niveau de la coupe de Kellwassertal, dans la région du Harz (Allemagne), par Roemer en 1850. La formation d'horizons noirs durant le Dévonien supérieur n'est pas un phénomène sédimentaire ponctuel. Au cours de cette période, plusieurs horizons noirs se sont formés. La Figure 3 indique la distribution temporelle de ces événements. Parmi ces différents horizons noirs, seuls les horizons KW, à la limite F-F (Schindler, 1990; Buggisch, 1991), et Hangenberg, à la limite Dévonien-Carbonifère (McGhee, 1996; Caplan et Bustin, 1999), coïncident avec l'enregistrement d'une diminution importante de la biodiversité (Becker et House, 1994; House, 2002).

	STAGES	Zones à conodontes	Horizons Noirs	
			Amérique du N	Europe
Dévonien Supérieur	Famennien	<i>praesulcata</i>	■ Sunbury	■ Hangenberg
		<i>expansa</i>		
		<i>postera</i>		== Annulata
		<i>trachytera</i>		== Enkeberg Condroz
		<i>marginifera</i>		
		<i>rhomboidea</i>		
		<i>crepida</i>		— Nehden
		<i>triangularis</i>		■ Kellwasser Sup.
	Frasnien	<i>linguiformis</i>	—	— Kellwasser Inf.
		<i>rhenana</i>	■ Pipe Creek	
		<i>jamieae</i>		
		<i>hassi</i>	≡ Rhinestreet	
		<i>punctata</i>	≡ Middlesex Timan	
		<i>transitans</i>	— Genundewa	
		<i>falsiovalis</i>		— Frasnes

**Figure 3.** Distribution des principaux événements majeurs au cours du Dévonien terminal (modifiée d'après House, 2002).

### ***3.1 Description lithologique et microfaciès***

Bien que les horizons KW aient été observés et définis dans la région du Harz en Allemagne, le stratotype de la limite F-F a été récemment défini au niveau de la coupe de Coumiac (carrière supérieure), près de la ville de Cessenon, en Montagne noire, dans le Sud-Est de la France (Klapper et al., 1993). D'autres sections auxiliaires ont été définies comme parastratotypes, telles que la coupe de Steinbruch Schmidt, dans le Massif Schisteux Rhénan, en Allemagne (Walliser et al., 1989). Dans les coupes condensées d'Europe (Allemagne, France, Pologne) et d'Afrique (Maroc), les horizons KW sont composés majoritairement de bancs et nodules calcaires noirs à gris clair, qui peuvent s'intercaler avec des niveaux de marnes et d'argiles noirs (Wendt et al., 1984; Schindler, 1990; Lazreq, 1992, 1999). L'épaisseur de ces horizons est variable. Elle oscille entre quelques centimètres et quelques mètres mais est généralement de l'ordre de 20 à 40 cm.

En lame mince, ces horizons noirs correspondent généralement à un microfaciès bioclastique de type wackestone. La stratification peut parfois être observée grâce à des couches fossilifères. En Allemagne, ces fossiles correspondent exclusivement à des organismes planctoniques, pseudoplanctoniques et nectoniques (goniatites, orthocones, céphalopodes, conodontes, homotecnides, ostracodes, entomozoaires, trilobites). Les organismes benthiques et les traces de bioturbations sont rares ou le plus souvent absents. Les microfaciès, observés au sein des horizons KW, représentent généralement les environnements les plus profonds du Dévonien supérieur. En Allemagne, ces environnements seraient situés sous l'action des vagues de tempêtes. Les horizons KW correspondent donc à deux périodes de haut niveau marin (Devleeschouwer, 1999).

L'absence d'endofaune et d'épifaune à l'intérieur des horizons KW indique une diminution de la concentration en O<sub>2</sub> au niveau des eaux profondes, alors que l'abondance d'organismes planctoniques et nectoniques souligne le fait qu'une partie de la colonne d'eau était bien aérée et propice au développement de la biomasse. Contrairement aux horizons noirs observés en Europe, les horizons KW, qui se sont formés au Maroc (Anti-Atlas), présentent la particularité de contenir des organismes benthiques mélangés aux taxons planctoniques et nectoniques. Ce phénomène est interprété comme provenant d'une courte période de régression marine à l'intérieur des horizons KW (Wendt et Belka, 1991).

Deux périodes de haut niveau marin sont donc enregistrées lors de la formation des horizons KW. Le premier haut niveau marin, enregistré dans la zone supérieure à *rhenana*, fait suite à la transgression *semichatovae* (Alekseev et al., 1996), qui marque le début du Dévonien terminal (zone à *jamieae*-zone à *rhenana*). Cet événement correspondrait au début du cycle transgression-régression IId de Johnson et al. (1985). Le second haut niveau marin est enregistré dans la zone à *linguiformis*, à la base de l'horizon KW supérieur. La limite F-F est marquée, dans la plupart des régions du globe, par une période régressive importante (Johnson et al., 1985; Sandberg et al., 1988b; Becker et House, 1994; Muchez et al., 1996; Girard et Feist, 1997; House et Ziegler, 1997; Casier et al., 2002; Racki et al., 2002). Localement, dans certaines régions (Anti-Atlas, Wendt et Belka, 1991; Pologne, Narkiewicz et Hoffman, 1989), quelques coupes ne semblent pas ou peu enregistrer cette diminution du niveau marin. Selon les estimations, le niveau marin aurait baissé d'environ 60 à 150 mètres à la limite F-F (Ziegler et Sandberg, 1991; Van Buchem et al., 1996; Isaacson et al., 1999; Mountjoy et Becker, 2000). Cette baisse du niveau marin, qui débute dans la partie sommitale de la zone à *linguiformis*, se traduit dans l'enregistrement sédimentaire principalement par la présence d'un hiatus important au niveau des premières zones à conodontes du Famennien inférieur (zone à *triangularis* inférieur et moyen), dans les coupes les plus proximales de nombreuses régions, telles que le Maroc central ou le Massif Schisteux Rhénan (Lazreq, 1999; Piecha, 2002). Cette régression cause l'émergence de certaines plates-formes et des traces de karstification ont été observées en Chine (Chen et Tucker, 2004). Dans des environnements plus profonds, d'autres indices sédimentaires, tels que la présence de tempestites, de brèches, et paléontologiques, comme la prolifération du taxon néritique *Icriodus*, ont été observés (Girard et Feist, 1997).

### ***3.2 Distribution géographique et biostratigraphique***

Ces deux horizons noirs se sont développés dans de nombreux types d'environnements marins, tels que les plates-formes carbonatées, les hauts-fonds marins et les bassins. Ces horizons noirs ou leurs équivalents latéraux sont observés principalement en Europe (Allemagne, France, Belgique, Pologne, Russie ; Feist, 1990; Schindler, 1990; Buggisch, 1991; Casier, 1992, 2003; Joachimski et Buggisch, 1993; Yudina et al., 2002; Abramova et Artyushkova, 2004). Ces horizons KW sont aussi observés en Afrique du Nord, ils sont particulièrement bien développés dans l'Anti-Atlas et la Meseta Occidentale au Maroc (Wendt et al., 1984; Wendt et Belka, 1991; Lazreq, 1992, 1999), et quelques traces d'horizons noirs ont été décrites en Algérie (Lüning et al., 2004). Aux Etats-Unis, dans le bassin appalachien, ils corres-



pondent aux marnes de Pipe Creek pour l'horizon KW inférieur, et à un niveau marneux et noir, de 20 à 70 cm, dans le membre marneux d'Hanover (formation de Java) pour l'horizon KW supérieur (Day et Over, 2002; Over, 2002). En Chine du Sud, dans la région d'Hunan, la limite F-F peut-être marquée par la présence d'horizons noirs, considérés comme des équivalents latéraux des horizons KW, mais aussi par des brèches (Ma et Bai, 2002; Chen et Tucker, 2004; Chen et al., 2005) (**Figure 4**).

Cependant, le faciès noir des horizons KW est absent dans les environnements les plus proximaux tels que les plates-formes récifales, les lagons, les faciès littoraux clastiques, et sur les parties sommitales des hauts-fonds marins intra-bassins (Becker et House, 1994). Certaines coupes, qui enregistrent le passage entre le Frasnien et le Famennien, ont donc la particularité de ne pas présenter ce changement de faciès typique, correspondant aux horizons KW. C'est le cas dans de nombreuses sections du Canning Bassin en Australie (Becker et al., 1991, Georges et Chow, 2002) ainsi qu'au niveau de la coupe de Devil's Gates aux Etats-Unis (Sandberg et al., 1988a, 2003; Casier et Lethiers, 1997; 1998b). D'autres, enfin, présentent un changement de faciès modéré. Les niveaux sédimentaires, correspondant aux horizons KW, sont légèrement plus sombres que le reste des sédiments, mais n'apparaissent pas noirs. Ceci peut être observé localement dans certaines coupes d'Allemagne, telles que la coupe de Beringhausen Tunnel (Schülke et al., 2003; Schülke et Popp, 2005).

Quant il est présent, l'horizon KW inférieur appartient à la base de la zone supérieure à *rhenana*. L'horizon KW supérieur est enregistré principalement dans la zone à *linguiformis*. Cependant il est important de noter que la base des horizons KW est diachrone (**Figure 4**). L'horizon KW supérieur débute généralement à la base de la zone à *linguiformis* au Maroc Central, alors qu'en Allemagne, ce même horizon apparaît dans la zone à *linguiformis*. Son sommet marque la limite entre les étages du Frasnien et du Famennien dans les environnements de plates-formes. Cependant, certaines exceptions existent concernant l'arrêt de la sédimentation du second horizon noir. Au Nevada, les marnes noires correspondant à un équivalent latéral de l'horizon KW supérieur, cessent quelques centimètres avant la limite F-F, ce qui représenterait environ 100 000 ans (Bratton et al., 1999). A l'opposé, dans certaines coupes de domaines profonds, telles que les coupes de La Serre (Montagne Noire, SE France) ou d'Erfoud (Bassin de Tafilalt, Anti-Atlas), le faciès noir peut persister jusque dans le Famennien basal (zone inférieure à *crepida*-zone à *rhmoboidea*) (Schindler, 1990; Wendt et Belka, 1991; Becker, 1993). Les différences observées dans l'extension verticale des horizons KW, et principalement de l'horizon KW supérieur, sont vraisemblablement dues à la position pa-

léobathymétrique des coupes, ce qui se traduit dans les apports en sédiments provenant des terres émergées (Schindler et Königshof, 1997).

### **3.3 Conclusion**

Contrairement à la baisse de la biodiversité, la formation des horizons KW n'est pas un phénomène global. Dans les environnements récifaux, ces horizons ne sont que très rarement observés de manière claire. Dans les environnements de type "offshore", les deux horizons KW sont bien développés mais la base de ces niveaux particuliers apparaît comme étant clairement diachrone. Dans les environnements les plus profonds, le faciès noir, a tendance à persister jusqu'au Famennien inférieur (zone à *crepida-rhomboidea*). Les deux horizons KW se sont formés durant deux périodes relativement courtes de haut niveau marin, comprises dans un cycle de fluctuations rapides du niveau marin. Contrairement à l'horizon KW inférieur, dont l'arrêt de sédimentation a lieu durant la période de haut niveau marin, le sommet de l'horizon KW supérieur correspond à une baisse eustatique importante, enregistrée dans de nombreuses régions (Sandberg et al., 2002).

		Russie Syv'yu	Pologne Kowala	Allemagne Massif Rhénan    Harz		Montagne Noire Coumiac    La Serre		Maroc Meseta occidentale    Anti-Atlas		Etats-Unis Beaver Meadow Creek	Chine Guangxi
FAMENNIEN	<i>rhomboidea</i>	S									
	I										
	<i>crepida</i>	S									
	M										
	I										
	<i>triangularis</i>	S									
	M										
	I										
FRASNIEN	<i>linguiformis</i>			Horizon Kellwasser supérieur							
	<i>rhenana</i>	S		Horizon Kellwasser inférieur						Pipe Creek	?
	I										
	<i>jamieae</i>										
	<i>hassii</i>	S									
	I										
	<i>punctata</i>										

**Figure 4.** Distribution géographique et biostratigraphique des horizons noirs au cours du Frasnien supérieur et du Famennien inférieur (compilée d'après Wendt et Belka (1991) pour l'Allemagne, la France et le Maroc, Over (2002) pour les Etats-Unis, Racki et al. (2002), pour la Pologne, Yudina et al. (2002) pour la Russie, et Chen et al. (2005) pour la Chine).

## 4 ETUDE GEOCHIMIQUE

L'étude de l'enregistrement sédimentaire à la limite F-F par les méthodes liées à la géochimie inorganique étant développée de manière importante au cours des prochains chapitres, seuls les enregistrements liés à la géochimie isotopique et à la géochimie organique seront évoqués ici. Nous avons montré dans le chapitre précédent, que le Dévonien est une période charnière concernant de nombreux facteurs environnementaux, enregistrés principalement par des marqueurs isotopiques ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ). A une échelle de temps plus courte, la limite F-F est marquée par des fluctuations rapides de ces mêmes marqueurs.

### 4.1 *Les signaux isotopiques*

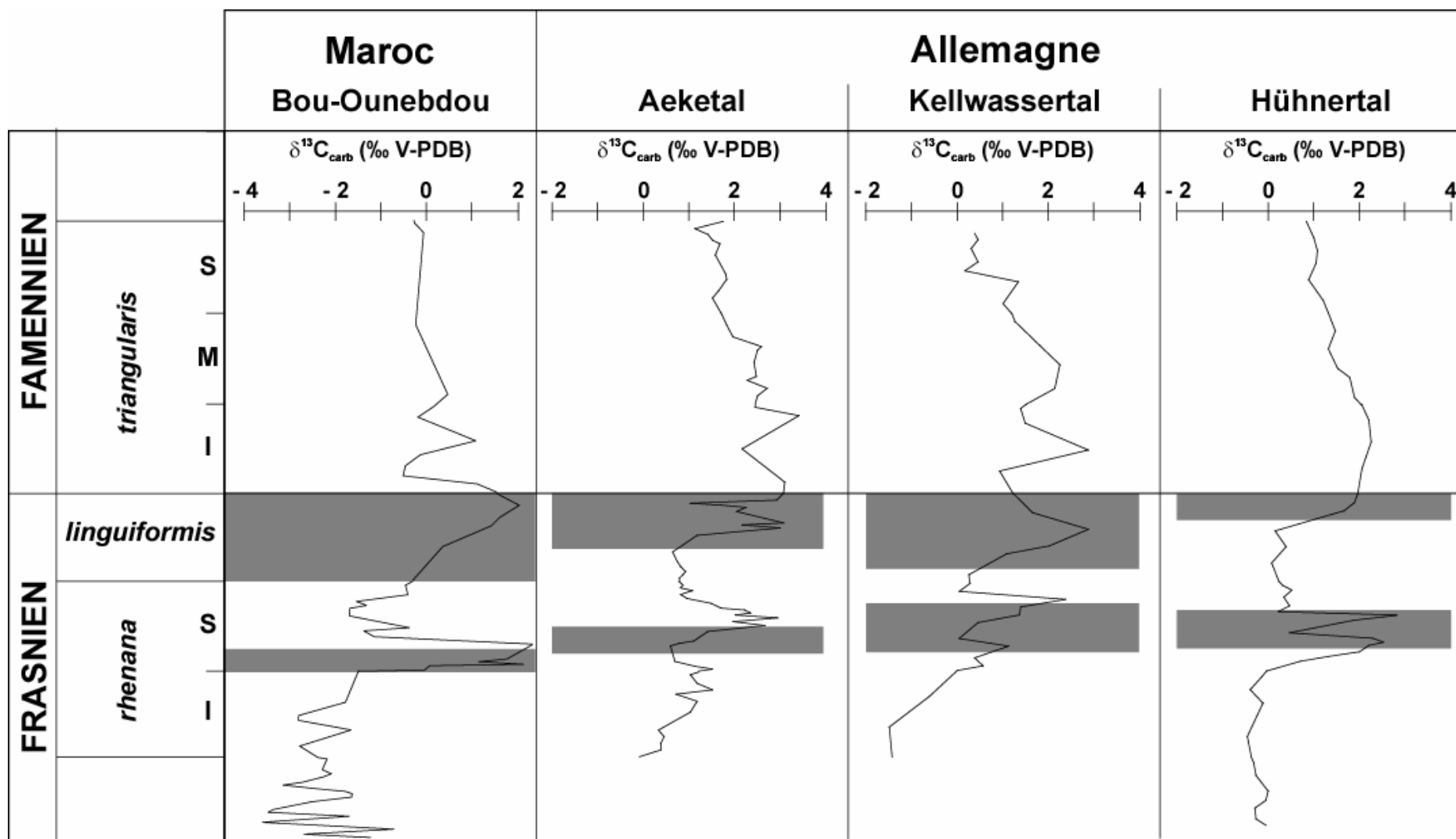
#### 4.1.1 Le signal isotopique du $\delta^{13}\text{C}$

D'un point de vue géochimique, la limite F-F est marquée par la présence de deux anomalies positives dans l'enregistrement du  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates et du carbone organique dans de nombreuses régions, telles que la Chine, l'Allemagne, le Maroc, les Etats-Unis et l'Australie (Playford et al., 1984; McGhee et al., 1986; Buggisch, 1991; Halas et al., 1992; Joachimski et Buggish, 1993, 1996; Joachimski et al., 1994, 2001, 2002; Wang et al., 1996; Chen et al., 2002, 2005) (**Tableau 2**). Ces anomalies sont donc enregistrées aussi bien dans des régions telles que l'Europe ou l'Afrique du Nord, présentant les horizons KW, que dans les régions, telles que l'Australie, où les horizons sombres du type KW sont absents.

Globalement, le même schéma est observé dans la plupart des coupes. Nous prendrons, ici, l'exemple des signaux obtenus pour les coupes de Bou-Ounebdou, Aeketal, Kellwassertal et Hühnertal, que nous étudions pour ce travail de thèse (**Figure 5**).

**Tableau 2.** Variations du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  (‰ V-PDB) à la limite F-F (modifié d'après Joachimski et al., 2002)

Section	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	Source
	Pré-KW	KW Inf.	Inter-KW	KW Sup.	Post-KW	
McWhae Ridge (Australie)	+ 1,0			+ 2,3		Joachimski et al., 2002
Casey Fall's (Australie)	+ 1,0			+ 2,6		Joachimski et al., 2002
Devil's Gate (USA)	0	+ 2,0		+ 3,5		Joachimski et al., 2002
Cinquefoil Mt (Canada)	+ 1,0			+ 3,0		Wang et al., 1996
Gara Mr'rit (Maroc)	- 2,0	+ 4,0		+ 3,5	- 1,0	Joachimski et al., 2002
Berner (Allemagne)	+ 1,0	+ 2,9		+ 2,1		Joachimski et Buggisch, 1993
Schmidt (Allemagne)	+ 1,0	+ 2,8		+ 3,0		Joachimski et Buggisch, 1993
Kellwassertal (Allemagne)	+ 1,0	+ 3,4	0	+ 2,9	+ 1,5	Joachimski et al., 1994
Aeketal Allemagne)	+ 0,5	+ 2,4	+ 1,0	+ 3,5	+ 2,0	Joachimski et al., 1994
Hühnertal (Allemagne)	0	+ 2,8	+ 0,5	+ 1,8	+ 1,0	Joachimski et al., 1994
Jamczyce (Pologne)				+ 2,0		Halas et al., 1992
Kowala (Pologne)	0	+0,5	-0,5	+1,5	+0,8	Joachimski et al., 2002
Coumiac (France)	+ 0,2	+ 3,1		+ 2,0		Joachimski et Buggisch, 1993
Wolayer See (Autriche)	+ 0,5	+ 3,0		+ 1,8		Joachimski et Buggisch, 1993
Syv'yu River (Russie)		+ 2,5	0	+ 3,5	+ 1,0	Yudina et al., 2002
Xiangian (Chine)	+ 1,0			- 3,5		Wang et al., 1991
Luoxiu (Chine)	+ 1,0			- 7,6		Zheng et al., 1993
Baisha Guilin (Chine)				+ 2,5	+ 1,5	Chen et al. 2002
Fuhe (Chine)	+ 0,5	+ 1,0		+ 3,0	+ 2,0	Chen et al., 2005



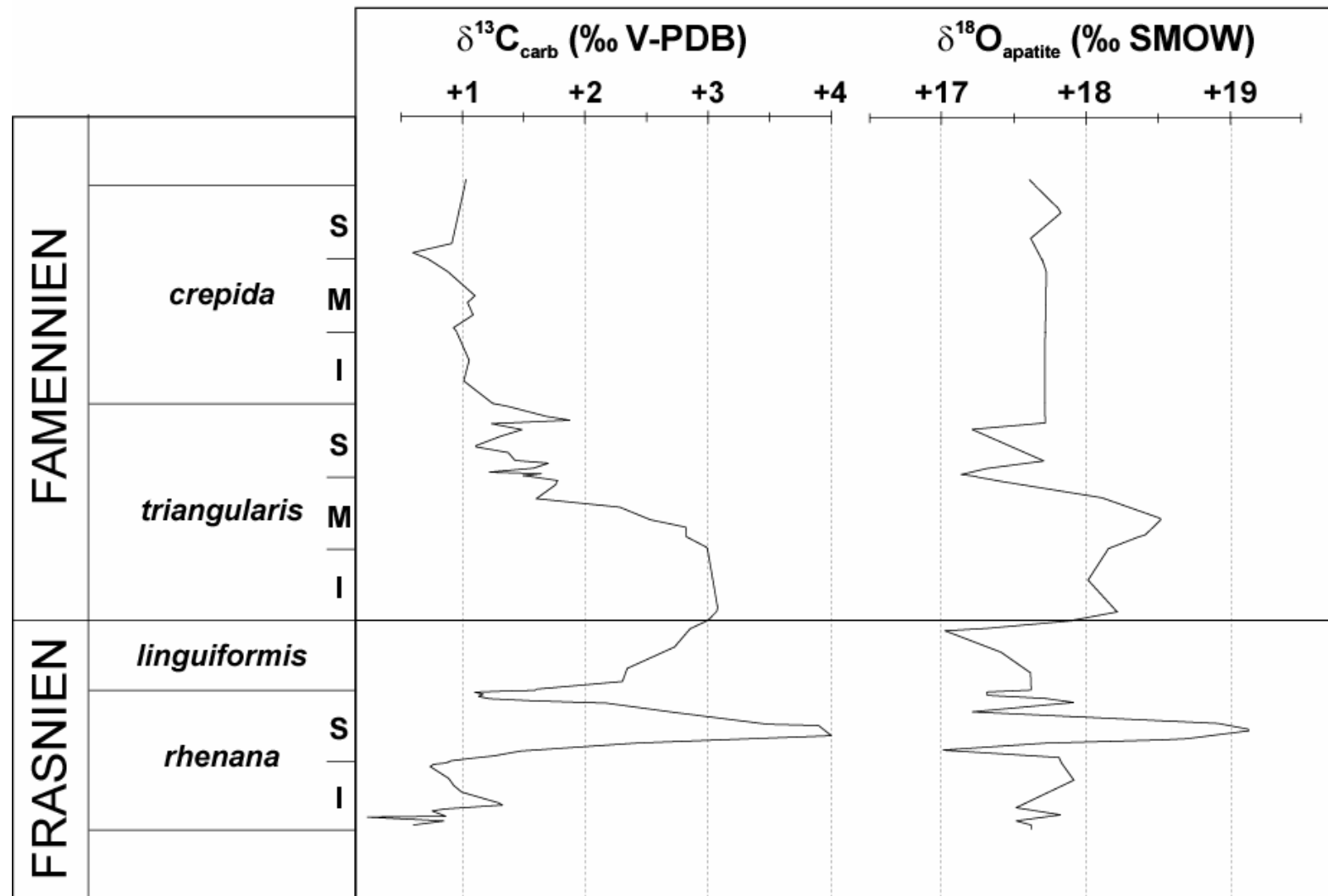
**Figure 5.** Distribution du signal isotopique du  $\delta^{13}\text{C}$  obtenu à la limite F-F sur quelques coupes étudiées au cours de cette thèse (modifiée d'après Joachimski et al., 1994, 2002).

Après une période relativement stable durant le Frasnien inférieur et moyen, au cours de laquelle le signal isotopique fluctue légèrement entre 2 et 1 ‰, le Frasnien supérieur est marqué par deux excursions positives bien marquées, au niveau de la zone supérieure à *rhenana*, et de la zone à *linguiformis* à la zone inférieure à *triangularis*. Ces anomalies auraient une durée approximative de 0,5 et 1,5 Ma, respectivement (Goddéris et Joachimski, 2004). Le  $\delta^{13}\text{C}$  atteint des valeurs de l'ordre de 3,9 ‰ pour la première excursion, et de l'ordre de 3,8 ‰ pour la seconde; ces deux valeurs maximales sont généralement atteintes quelques centimètres au-dessus des horizons KW. Entre ces deux excursions, les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  sont proches de 1,0 ‰. Dans l'étude des variations du signal isotopique du carbone, il est important de noter que la diminution de ces valeurs, après la première excursion, est plus rapide dans le temps et plus importante en amplitude qu'après la seconde excursion. Le Famennien inférieur est, en effet, caractérisé par une baisse progressive des valeurs pour atteindre environ 2 ‰ au cours de la zone supérieure à *triangularis*.

A l'échelle globale, ces anomalies positives, enregistrées de manière synchrone et présentant une magnitude uniforme, sont interprétées comme résultant d'une forte augmentation de l'enfouissement de la matière organique (Kump et Arthur, 1999; Joachimski et al., 2002; Goddéris et Joachimski, 2004). Celle-ci peut provenir d'une période de forte diminution de la concentration en oxygène dissous dans les mers épicontinentales (Joachimski et Buggisch, 1993) et/ou d'une hausse importante de la productivité primaire (Murphy et al., 2000a, 2000b). Ces anomalies en  $\delta^{13}\text{C}$ , d'amplitude élevée, mais enregistrées sur une période relativement courte, indiquent une perturbation majeure du cycle géochimique du C.

#### 4.1.2 Le signal isotopique du $\delta^{18}\text{O}$

En plus des anomalies positives du  $\delta^{13}\text{C}$ , il a été récemment mis en évidence la présence de deux pics positifs, dans l'enregistrement du  $\delta^{18}\text{O}$ , provenant de la calcite faiblement magnésienne en Chine (Zheng et al., 1993; Chen et al., 2002), et de l'apatite des conodontes (Joachimski et Buggisch, 2002, Joachimski et al., 2004) (**Figure 6**). Nous n'évoquons ici que les résultats obtenus, par Joachimski et Buggisch (2002), à partir de l'analyse de l'apatite des conodontes prélevés au niveau de la coupe de Beringhausen Tunnel, que nous étudions pour ce travail de thèse.



**Figure 6.** Distribution du signal isotopique du  $\delta^{13}\text{C}$  et du  $\delta^{18}\text{O}$  obtenus à la limite Frasnien-Famennien, pour la coupe de Beringhausen Tunnel (modifiée d'après Joachimski et al. 2002).



Ces excursions positives du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite}}$  ont une amplitude d'environ 1.0 à 1.5 ‰ et sont observées dans la zone supérieure à *rhenana*, et de la zone à *linguiformis* à la zone moyenne à *triangularis*. Elles apparaissent relativement bien dans l'enregistrement du signal isotopique du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite}}$  pour les étages du Frasnien et du Famennien, car le Frasnien est marqué par une baisse progressive du signal de 19,5 à 17,0 ‰, et le Famennien est une période de relative stabilité dans l'enregistrement du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite}}$ , qui présente une valeur moyenne de 17,5 ‰. Par ailleurs, lorsque ces anomalies sont comparées avec celles qui ont été obtenues pour le signal  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ , un léger décalage dans le temps peut être observé. Les excursions du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  pré-datent celles du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite}}$  (Joachimski et Buggisch, 2002).

Ces pics positifs, enregistrés à l'intérieur, et quelques centimètres au-dessus, des horizons KW par des organismes phosphatés, sont interprétés comme étant les témoins d'une phase de refroidissement rapide et courte, lors du dépôt des horizons KW. Selon les estimations, ces pics positifs traduiraient une diminution des températures d'environ 5 à 6°C (Joachimski et Buggisch, 2002). Le fait que les excursions du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  pré-datent celles du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite}}$  pourrait indiquer une relation possible de cause à effet entre la hausse du taux d'enfouissement de la matière organique, l'appauvrissement en  $\text{CO}_2$  océanique et atmosphérique et la diminution des températures des eaux de surface.

#### 4.1.3 Le signal isotopique du $\delta^{34}\text{S}$

Les données, concernant le signal isotopique du  $\delta^{34}\text{S}$ , restent encore éparses; seules quelques coupes, situées au Canada et en Pologne, ont été étudiées (Geldsetzer et al., 1987; Wang et al., 1996; Joachimski et al., 2001). Pour chacune des coupes, le signal isotopique du  $\delta^{34}\text{S}$  présente une hausse de ces valeurs à la limite F-F, d'une amplitude d'environ 20 à 25 ‰. L'enregistrement d'une anomalie positive durant une période de crise biologique est problématique. En effet, d'après Strauss (1997), une crise biologique, qui se traduit par une réduction de la biomasse, devrait provoquer une nette diminution des phénomènes de sulfato-réduction, car la quantité de MO métabolisable, qui contrôle ces phénomènes, diminue. L'anomalie positive du signal isotopique du  $\delta^{34}\text{S}$  à la limite F-F serait vraisemblablement le résultat de la mise en place de conditions appauvries en  $\text{O}_2$ , favorisant la dégradation anaérobie de la MO par sulfato-réduction (Strauss, 1997). Comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, durant la réduction des sulfates, les bactéries utilisent préférentiellement l'isotope léger du soufre,  $^{32}\text{S}$ , pour former des sulfures d'hydrogène. Cet appauvrissement en  $^{32}\text{S}$  dans les océans se traduit par une tendance vers des valeurs plus élevées du  $\delta^{34}\text{S}$ .

Cependant, un problème majeur se pose concernant le signal isotopique du  $\delta^{34}\text{S}$ . Ce problème porte sur la signification des anomalies enregistrées à la limite F-F. Elles n'ont été pour l'instant enregistrées que sur deux coupes distantes. Cela suffit-il pour leur donner une signification globale ou ne correspondent-elles qu'à des phénomènes locaux ? Selon, Holser (1977), à une échelle de temps relativement courte ( $10^6$  Ma), les variations du signal isotopique en  $\delta^{34}\text{S}$  résultent de phénomènes locaux à régionaux, tels qu'une stagnation des eaux, un taux d'évaporation plus important et des phénomènes d'upwelling. Par conséquent, un doute peut encore subsister concernant les mécanismes provoquant les variations observées dans l'enregistrement du  $\delta^{34}\text{S}$  à la limite F-F.

#### ***4.1.4 Le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$***

A la limite F-F, le rapport isotopique du Sr présente des fluctuations rapides et relativement bien marquées. Ces variations ont été mises en évidence en Allemagne et en Chine (Veizer et al., 1997; Chen et al., 2004, 2005). Le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  diminue, de manière significative, à la base des horizons KW, puis remonte progressivement pour atteindre les valeurs les plus hautes à la base de la zone à *triangularis*. Ces pics positifs du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sont synchrones avec les anomalies positives du  $\delta^{13}\text{C}$ . Le signal isotopique du Sr est considéré comme un marqueur du détritisme. Les valeurs relativement faibles à la base des horizons KW indiqueraient donc une période de faible apport en éléments détritiques, alors que la hausse marquée du rapport isotopique, enregistrée à la base du Famennien, suggérerait un plus fort apport en éléments terrigènes vers le domaine marin (Denison et al., 1997; Veizer et al., 1997).

## ***4.2 Le signal organique***

La géochimie organique est une méthode difficilement applicable pour des terrains du Dévonien terminal. Généralement, du fait de la diagenèse, la matière organique a subi des modifications irrémédiables et ne peut être analysée. Cependant, quelques coupes (Kowala, Camp Run), datant de cette période, présentent encore une matière organique relativement peu altérée et quelques études en géochimie organique ont pu être réalisées (Joachimski et al., 2001; Brown et Kenig, 2004).

#### **4.2.1 Le carbone organique total, l'indice d'hydrogène**

Les valeurs du carbone organique total (COT) augmentent, de manière notable, au niveau des horizons sombres de la limite F-F. Cet enrichissement en carbone d'origine organique a été clairement mis en évidence à La Serre (France), à Kowala (Pologne) et localement dans le bassin de Berkine en Algérie (Lethiers et al., 1998; Joachimski et al., 2001; Lüning et al., 2004; Tribovillard et al., 2004c). Au niveau des deux coupes, les valeurs maximales du COT sont de l'ordre de 4 % et sont observées à l'intérieur de la zone moyenne à *triangularis*.

#### **4.2.2 L'approche par les biomarqueurs**

Dans les régions peu ou faiblement diagenétisées, des traces de dérivés d'isorenieratène ont été découvertes au niveau des horizons noirs, correspondant aux horizons KW en Pologne, aux Etats-Unis et en Chine (Marynowski, et al., 2000; Joachimski et al., 2001; Gong et al., 2002; Brown et Kenig, 2004). L'isorenieratène est un biomarqueur caroténoïde diaromatique, produit uniquement par des bactéries vertes sulfureuses, les Chlorobiacées. Ces bactéries sont phototrophes mais ne vivent et ne se développent que sous des conditions euxiniques, c'est-à-dire, dépourvues d'O<sub>2</sub> (anoxiques) et riches en sulfures (H<sub>2</sub>S) (Liaaen-Jensen, 1978a, 1978b; Simons et al., 2003). Leur présence dans des sédiments du Dévonien supérieur, et plus particulièrement dans les horizons sombres, indiquerait vraisemblablement que la colonne d'eau fut en partie anoxique et sulfurée et que l'interface entre le milieu oxygéné et le milieu réducteur se situait probablement à l'intérieur de la zone photique.

### **4.3 Conclusion**

L'analyse des données géochimiques (isotopiques et organiques) indique que la limite F-F enregistre deux périodes de perturbations environnementales, liées à la formation des horizons KW. Ces perturbations consistent principalement en une hausse importante de la production et de l'enfouissement de C<sub>org</sub>, durant deux périodes de haut niveau marin, suivie d'une diminution sensible des températures des eaux de surface. Ces deux phénomènes sont localisés dans le temps, leur durée n'excédant pas 2Ma. De plus, cette hausse importante de l'enfouissement de C<sub>org</sub> s'est opérée durant une période d'appauvrissement bien marqué en O<sub>2</sub> dans les fonds marins.

## **5 LES POSSIBLES CAUSES DES EVENEMENTS FINI-DEVONIENS**

Les changements environnementaux, qui ont causé la baisse de la biodiversité dans les environnements marins et le dépôt de niveaux enrichis en matière organique, sont complexes. La présence d'une crise biologique à la limite F-F et la formation des horizons KW ont été attribuées à des phénomènes divers, tels que l'anoxie (Joachimski et Buggisch, 1993; Bond et al., 2004), l'eutrophisation des eaux de surface (Murphy et al., 2000a, 2000b), des changements climatiques (un refroidissement (Copper, 1977; Joachimski et al., 2004) ou un réchauffement (Thompson et Newton, 1988)), des fluctuations du niveau marin (Buggisch, 1971, 1991; Johnson et al., 1985; Becker, 1993; Girard et Feist, 1997; Sandberg et al., 2002).

De nombreuses hypothèses ont été proposées au cours de ces dernières années (McGhee, 1996; Schönlaub, 1996; Hallam et Wignall, 1999).

Ces hypothèses peuvent être regroupées en trois groupes majeurs.

- Une origine extra-terrestre: l'impact d'une ou plusieurs météorites (McLaren, 1982; Wang et al., 1991; Claeys et al., 1992, 1996; Sandberg et al., 2002)
- Une origine océanique: une période accrue de volcanisme sous-marin et de rifting (hydrothermalisme) (Racki, 1998b; 1999a; Ma et Bai, 2002; Courtillot et Renne, 2003)
- Une origine continentale: le développement des plantes vasculaires (Algeo et al., 1995) et la mise en place de l'orogénèse éovarisque (Averbuch et al., 2005)

Dans un premier temps, nous présenterons l'hypothèse de l'impact, qui invoque un facteur externe à la Terre pour expliquer ces événements du Dévonien Terminal. Puis, nous présenterons, de manière exhaustive, de nouvelles hypothèses, qui ont été émises au cours de ces quinze dernières années. A la lumière de nouvelles données, et des nouvelles datations, ces dernières insistent sur l'importance des facteurs "terrestres".

## 5.1 Une origine extraterrestre: l'hypothèse de l'impact

Comme pour la limite Crétacé-Tertiaire (K-T) (Alvarez et al., 1980), l'hypothèse d'une collision entre la Terre et un ou plusieurs astéroïdes a été proposée pour expliquer, en particulier, la crise biologique (McLaren, 1970, McGhee, 1981, 2001). Entre 1980 et 2000, de nombreuses études ont été réalisées afin de trouver des preuves d'un possible impact à la limite F-F, telles que la présence d'anomalies en iridium, de grains de quartz choqués ou de microtectites (Playford et al., 1984; Geldsetzer et al., 1987; Wang, 1992; Wang et al., 1991, 1994, 1996; Claeys et al., 1992, 1996; Nicoll et Playford, 1993; Girard et al., 1997; Over et al., 1997). Jusqu'à présent, la recherche d'anomalies en iridium n'a pas donné de preuves irréfutables d'une origine extra-terrestre (Claeys et al., 1996; Girard et al., 1997; Over et al., 1997). De plus, la plupart des marqueurs d'impact ont été enregistrés dans le Famennien basal (zone à *crepida*). Les traces sédimentologiques (tsunamite), physiques (microtectites) et géochimiques (anomalies en Ir) post-datent donc les événements de la limite F-F (Claeys et al., 1992, 1996; Wang, 1992; Wang et al., 1994).

Des traces d'impact de météorites ont été découvertes dans différents pays, tels que la Suède (Siljan Ring:  $368 \pm 1$  Ma), les États-Unis (Flynn Creek:  $360 \pm 20$  Ma), le Canada (Charlevoix:  $357 \pm 15$  Ma) (Grieve et al., 1995) ou l'Australie (Woodleigh impact:  $359 \pm 4$  Ma) (Uysal et al., 2001). Quand ces traces d'impact, et plus particulièrement celles du Siljan Ring, ont été découvertes et datées (c'est-à-dire avant 1998), la plupart se situaient de part et d'autre de la limite F-F. La trace d'impact du Siljan Ring appartenait au Frasnien terminal et se situait juste avant la limite, qui était datée de 367 Ma, à cette époque. Il y a encore quelques années, l'hypothèse de l'impact d'un astéroïde pouvait être sérieusement envisagée comme plausible, car seulement 1 Ma séparait l'impact du Siljan Ring des événements KW. Cependant, d'après les dernières datations obtenues concernant le Dévonien terminal (Tucker et al., 1998, Kaufmann et al., 2004), la limite entre le Frasnien et le Famennien a reculé dans le temps. Elle est maintenant considérée comme datant de 374,5 Ma. Les traces d'impacts météoritiques post-datent donc la crise F-F et la formation des horizons KW, et par conséquent, la rencontre entre la Terre et un ou plusieurs météorites ne peut pas être invoquée comme facteur déclencheur pour expliquer les changements environnementaux à la limite F-F.

La seule trace indirecte d'un impact extraterrestre durant le Frasnien a été découverte en 1991 par Warne. Ce dernier a décrit une méga-brèche calcaire, qui résulterait d'un écoulement sous-marin en masse, à l'intérieur de la zone à *punctata* (Frasnien basal). Ce niveau

calcaire, d'une épaisseur moyenne de 70 m et représentant un volume de 250 km<sup>3</sup>, se serait écoulé sur environ 4000 km<sup>2</sup> (Warne et Sandberg, 1995, 1996). La trace de cet impact a récemment été mise en évidence: il s'agit de l'impact Alamo. Le diamètre du cratère est estimé entre 44 et 65 km (Morrow et al., 2005). Cependant, la formation de ce niveau sédimentaire particulier, et l'impact qui l'aurait créé, se serait déroulé environ 3-4 Ma avant l'extinction de masse enregistrée dans la zone à *linguiformis*. Il est donc difficilement concevable d'attribuer à cet impact des événements, qui ont débuté quelques millions d'années après.

L'hypothèse de l'impact est donc difficilement applicable pour expliquer les perturbations importantes à la limite F-F. Néanmoins, la présence de traces d'impacts (Alamo impact, Siljan ring, Flynn Creek, Woodleigh impact) au cours du Dévonien terminal indique clairement que la Terre est entrée en collision avec plusieurs météorites (Ellwood et al., 2003). Ces dernières, de taille modeste, ont pu affecter et perturber les écosystèmes du Dévonien et provoquer des extinctions mineures, liées à des événements géologiques moindres.

## ***5.2 Une origine terrestre endogène: l'hypothèse d'un volcanisme océanique***

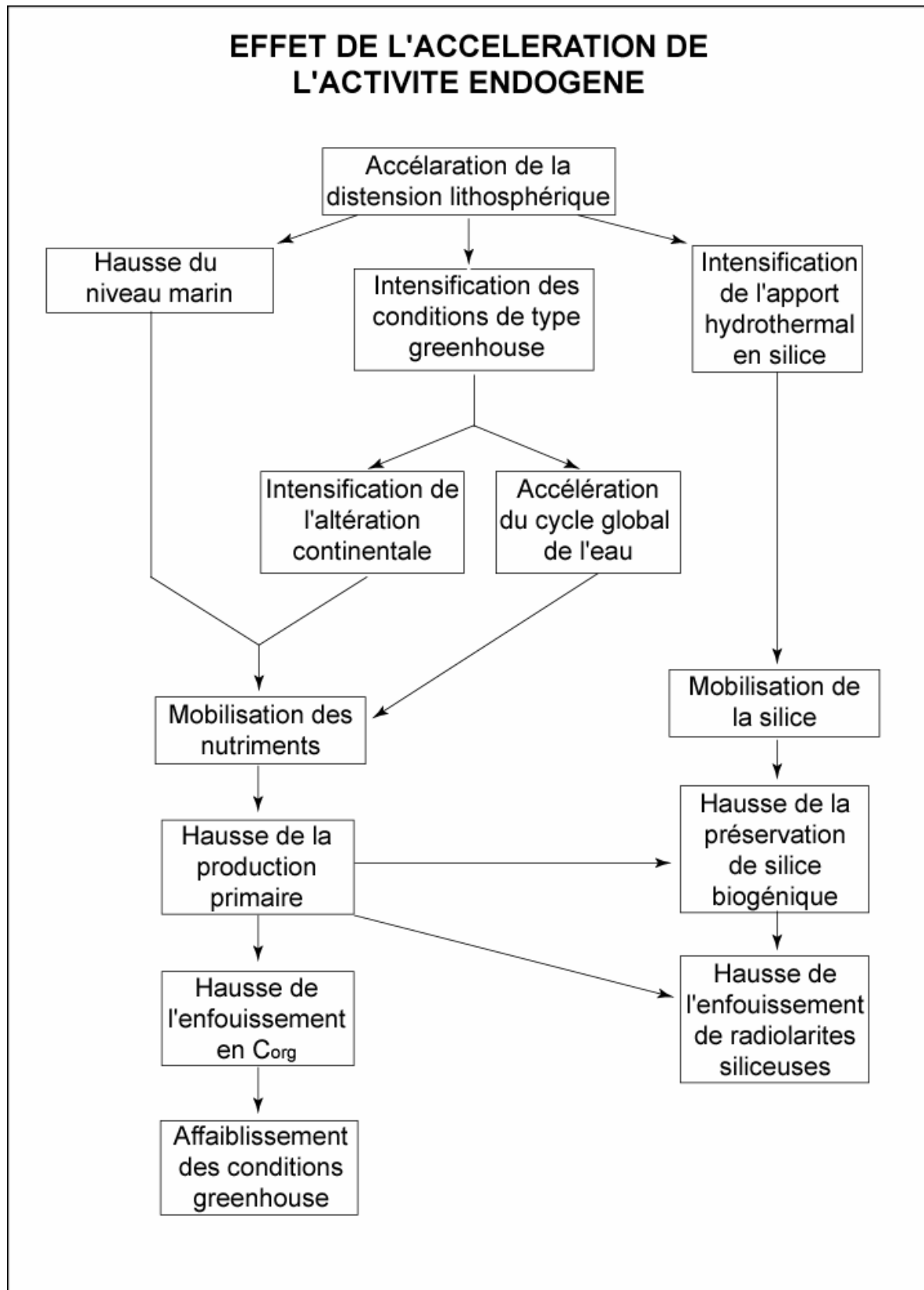
A la suite des nouvelles datations de la limite F-F, et de l'application plus qu'incertaine de l'hypothèse de l'impact, de nouvelles hypothèses ont été émises suscitant un intérêt de la communauté scientifique. Parmi celles-ci, l'hypothèse d'une hausse de l'activité volcanique, qui est fréquemment évoquée pour la limite K-T, a été proposée pour expliquer la crise biologique et les perturbations environnementales enregistrées à la limite F-F (Courillot et Renne, 2003; Morgan et al., 2004). Cette hypothèse repose principalement sur les travaux réalisés depuis 1990 sur la plate-forme est-européenne (Pologne, Ukraine), au Kazakhstan et en Oural (Veimarn et Milanovsky, 1993; Nikishin et al., 1996; Wilson et Lyashkevich, 1996; Racki, 1998; 1999; Yudina et al., 2002).

Des études, réalisées dans les bassins de Pripyat-Dniepr-Donets, ont, en particulier, révélé des traces de rifting au Kazakhstan. Ce rifting débiterait au cours du Frasnien moyen (zone supérieure à *hassi*-zone à *jamieae*) (Veimarn et Milanovsky, 1993; Nikishin et al., 1996; Wilson et Lyashkevich, 1996). Il est associé à une phase de soulèvement en dôme et à un épisode de magmatisme alcalin-ultrabasique: kimberlite, dolérite, gabbro et diorite (Wilson et Lyashkevich, 1996). Selon certains auteurs (Racki et al., 2002; Yudina et al., 2002; Pujol et al., in correction), l'enrichissement de certains éléments calcophiles (Zr, Pb), à la limite F-F, témoigne de cette activité volcanique. Par ailleurs, l'existence d'un volcanisme continental

aérien, quant à elle, a été mise en évidence par la présence de couches de cendre volcanique dans certaines coupes du Dévonien terminal (Tucker et al., 1998; Richard et al., 2002). En particulier, une bentonite est observée dans la zone supérieure à *rhenana*, entre les deux horizons KW, au niveau de la coupe de Steinbruch Schmidt (Kauffmann et al., 2004).

De nombreux auteurs (Buggisch, 1991; Becker et House, 1994; Sheridan, 1997; Racki, 1998b; Veimarn et al., 2004), évoquent l'existence d'un volcanisme (océanique intraplaque ou continental) comme facteur endogène pouvant déclencher les changements environnementaux aboutissant à la crise à la limite F-F. A l'instar des trapps du Deccan pour la limite K-T, les trapps de Viluy (Sibérie) sont invoqués pour expliquer l'extinction marine en masse provoquée par des changements eustatiques et climatiques (**Figure 7**). L'épisode de volcanisme à la limite F-F résulterait d'une accélération importante du taux de subduction de la croûte océanique, en réponse à une phase de rifting importante. Selon Racki (1999a), cette phase favoriserait une hausse du niveau marin, l'intensification de l'altération continentale sous un climat chaud et humide de type "greenhouse", et d'apports hydrothermaux en silice. Ces trois phénomènes auraient provoqué une mobilisation des éléments (P, Si, S, Fe), favorisant une hausse de la productivité primaire, en particulier siliceuse.

Selon Kravchinsky et al. (2002), l'épisode de volcanisme aurait eu lieu entre 377 et 350 Ma. Cependant, le pic d'activité volcanique a été localisé dans le Famennien terminal (Wilson et Lyashkevich, 1996). L'impact maximal de ce phénomène aurait donc lieu après la crise F-F, et devrait donc plutôt être invoqué pour expliquer la crise Hangenberg, à la limite D-C. Par ailleurs, il semble que le volume, émis au cours de cet épisode volcanique, soit relativement faible ( $< 10\,000\text{ km}^3$ ) (Wilson et Lyashkevitch, 1996), comparé à celui des trapps du Deccan ( $2,0 \times 10^6\text{ km}^3$ ) (Eldholm et Coffin, 2000), et insuffisant pour pouvoir engendrer des perturbations majeures à l'échelle du globe. Compte-tenu de leur faible volume, les trapps du Viluy ont vraisemblablement eu un effet local à régional sur les écosystèmes marins de la plate-forme est-européenne (Yudina et al., 2002). Par ailleurs, Wilson et Lyashkevich (1996) ont démontré que cet épisode de volcanisme se divisait en deux séquences bien distinctes, la première se déroulant au Frasnien terminal, la seconde ayant lieu durant le Famennien basal, et que de ces deux séquences, celle du Frasnien est la moins importante en volume ( $< 2\,000\text{ km}^3$ ). Par conséquent, son impact sur la biosphère et l'environnement doit être probablement limité à la plate-forme est-européenne et n'affecter que légèrement la zone Euraméricaine (Amérique, Europe de l'Ouest) qui, elle, est affectée par un régime intraplaque compressif durant la même période de temps (Franke et al., 1995).



**Figure 7.** Organigramme montrant les relations entre l'accélération de l'activité endogène (distension) sur l'environnement durant la crise des carbonates, et l'acmé en dépôts biosiliceux (modifiée d'après Racki, 1999a).

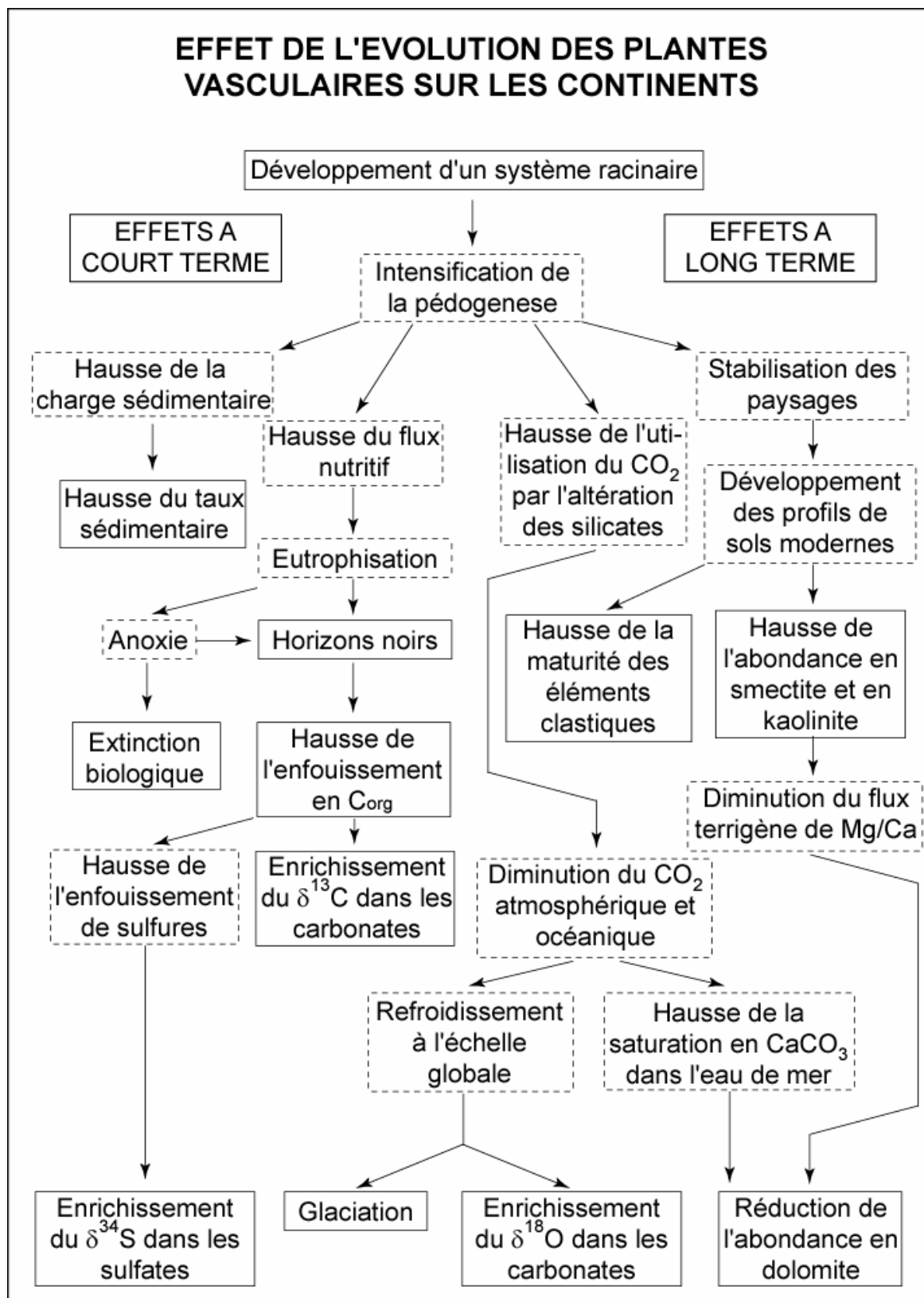


### ***5.3 Une origine terrestre épigène: l'hypothèse d'une altération continentale accrue***

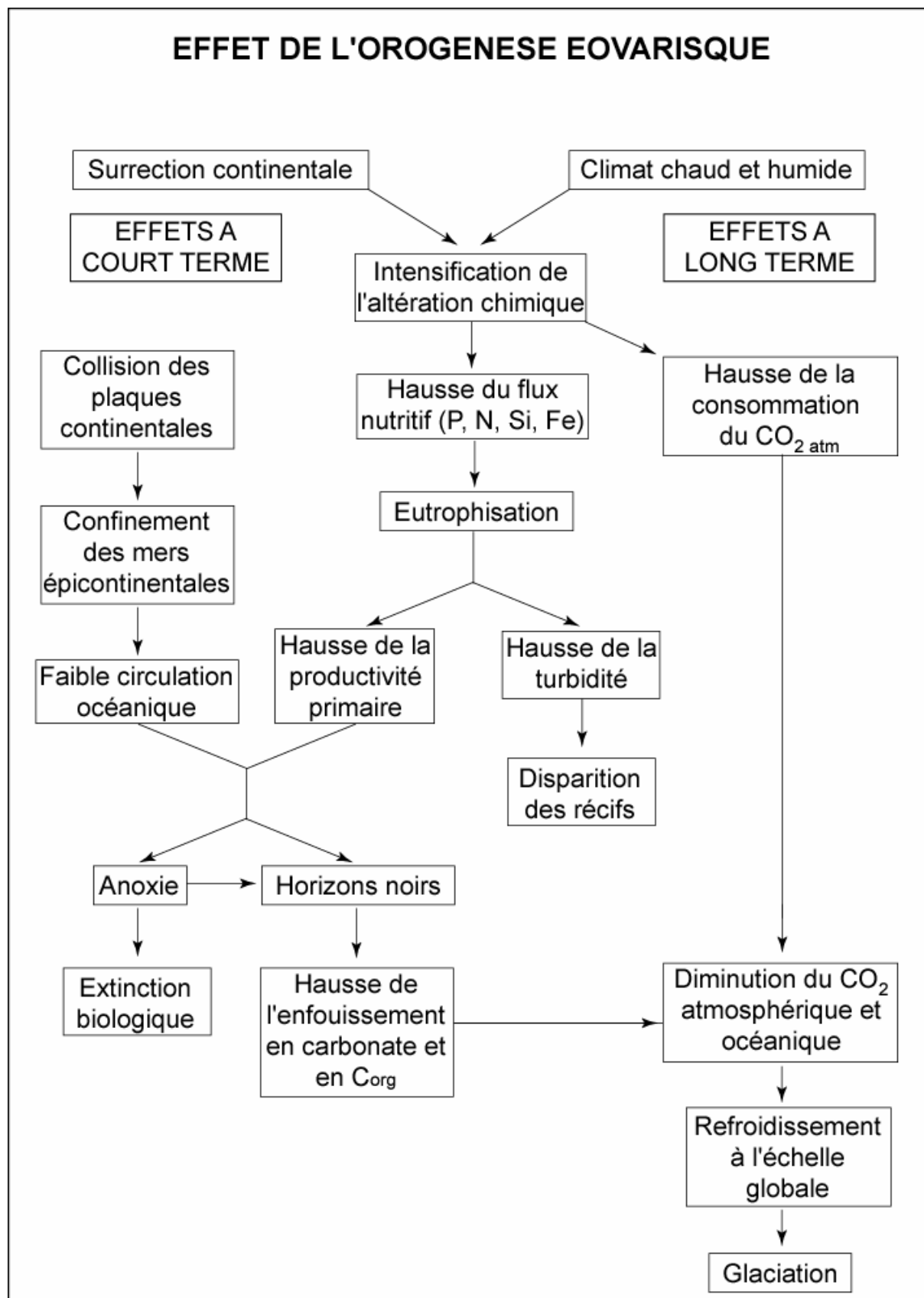
Cette hypothèse repose principalement sur deux modèles, qui ont été proposés récemment. Il s'agit du modèle dit "des plantes terrestres", élaboré par Algeo et al. (1995) et du modèle de "l'orogénèse éovarisque", conçu par Averbuch et al. (2005). Le premier modèle propose de relier les événements anoxiques et la crise biologique du Dévonien terminal à l'évolution et au développement des plantes vasculaires. Le second modèle propose de relier ces mêmes événements à la mise en place de la chaîne éovarisque. La principale conséquence commune de ces deux phénomènes, l'un biologique, l'autre tectonique, est une hausse significative de l'apport en nutriments d'origine terrigène.

La Figure 8 représente l'organigramme développé par Algeo et al. (1995, 2001) afin d'expliquer les événements biologiques, sédimentologiques, géochimiques et climatiques. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, la période du Dévonien correspond au développement des plantes vasculaires sur les continents, à partir du Dévonien inférieur à moyen. La colonisation et l'adaptation des végétaux supérieurs au milieu terrestre permettent une pédogénèse plus rapide et plus poussée. La formation de sol s'accompagne d'une libération importante en nutriments et en éléments détritiques, qui ont respectivement un rôle majeur dans la production et la dilution de  $C_{org}$ . Par ailleurs, l'altération importante des roches silicatées et carbonatées sur les continents provoque une consommation plus conséquente de  $CO_2$  atmosphérique, qui se répercute sur le climat.

La Figure 9 représente l'organigramme développé par Averbuch et al. (2005). D'après ce modèle, l'orogénèse éovarisque, résultant de la collision entre les continents Gondwana et Laurussia, favorise la création de ceintures orogéniques dans les zones équatoriales à tropicales. Ces domaines continentaux, une fois surélevés, sont soumis à une altération relativement poussée, sous un climat chaud et humide, à de faibles latitudes. Les conséquences de cette altération continentale accrue, suite à l'élévation des aires continentales érodables, sont similaires à celles du développement des plantes vasculaires, c'est-à-dire une hausse de la concentration en éléments détritiques dans le domaine marin proximal et une diminution de la concentration en  $CO_2$  atmosphérique. L'effet couplé des deux phénomènes, proposés par Algeo et al. (1995) et Averbuch et al. (2005), sur une période de temps d'environ 40 Ma, a vraisemblablement permis un apport continu, à long terme, de nutriments dans les eaux de surface des mers épicontinentales existantes, à proximité des continents.



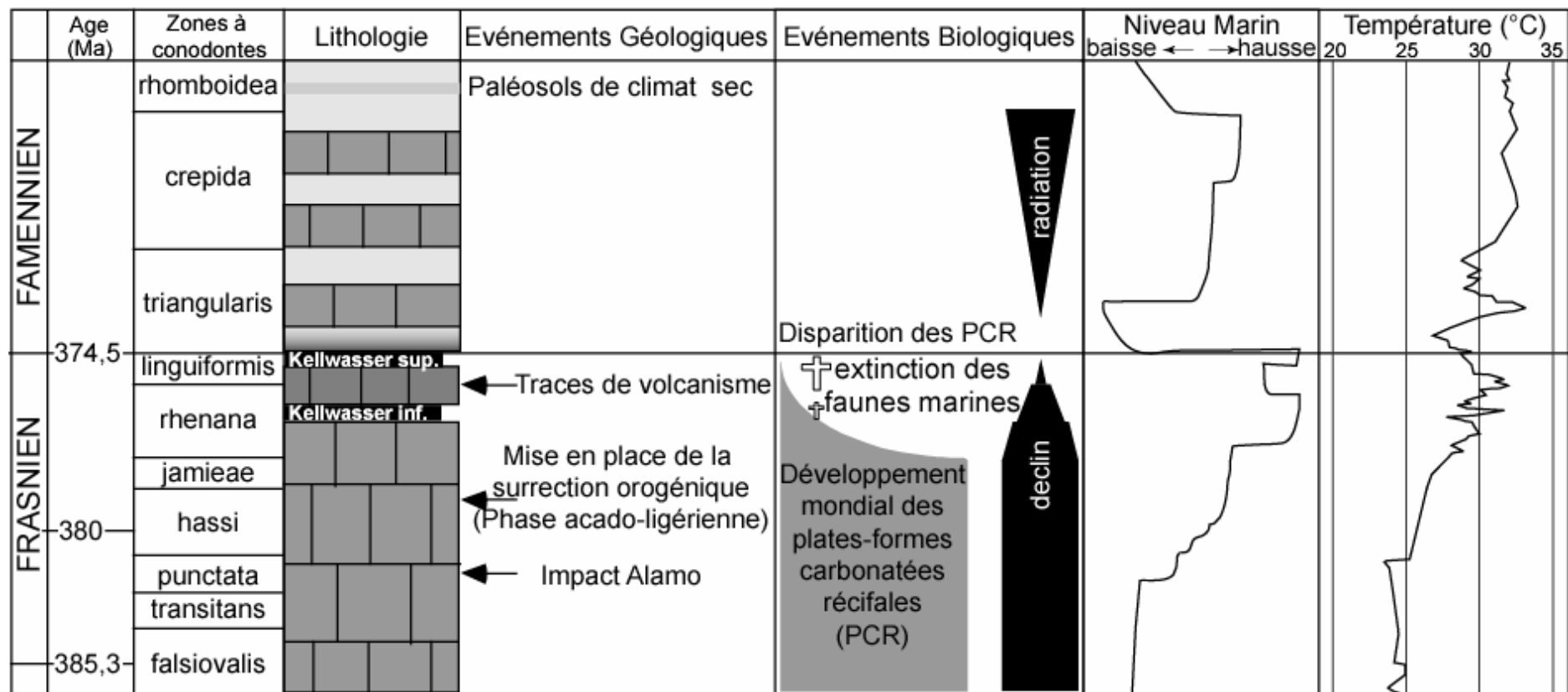
**Figure 8.** Organigramme montrant les relations entre le développement des plantes vasculaires et les événements fini-Dévonien (modifiée à partir d'Algeo et al., 1995). Les contours pleins correspondent à l'enregistrement géologique; les contours en pointillé correspondent à des processus déduits à partir des enregistrements.



**Figure 9.** Organigramme montrant les relations entre le développement de l'orogénèse éovarisque et les événements fini-dévonien (modifiée d'après Averbuch et al., 2005).

## CONCLUSIONS

Le Dévonien supérieur enregistre donc de nombreuses perturbations environnementales dans des domaines aussi divers que la tectonique, le climat et le niveau marin. Ces perturbations aboutissent à la formation d'horizons sédimentaires noirs et à l'enregistrement d'une crise biologique. La Figure 10 représente une synthèse des principaux événements qui ont eu lieu au cours du Frasnien et du Famennien basal, ainsi que les courbes du niveau marin et des paléotempératures. Cependant, les différents modèles ou scénarios sont toujours matière à débats. Actuellement, aucun consensus n'a vraiment été trouvé, concernant les mécanismes provoquant les perturbations environnementales enregistrées à la limite F-F. Plutôt que de rechercher une cause unique, il est plus raisonnable d'invoquer la conjonction d'événements qui, pris isolément, n'auraient pas eu autant d'impact.



(Echelle des temps, d'après Gradstein et al., 2004)

(Courbe du niveau marin modifiée, d'après Sandberg et al., 2002)

(Courbe des paléotempératures modifiée, d'après Joachimski et al., 2004)

Figure 10. Schéma des principaux événements environnementaux à la limite F-F.

# **PARTIE B.**

## ***RESULTATS***

*En essayant continuellement on finit par réussir.  
Donc plus ça rate, plus on a de chances que ça marche  
(Devise Shadok)*



# **PREAMBULE.**

**Le problème de la diagenèse**





# INTRODUCTION

La minéralogie des argiles a été abordée grâce à la diffraction des rayons X (RX). L'objectif principal est de suivre l'évolution du cortège minéralogique argileux, afin d'estimer le degré d'enfouissement subi par les différentes coupes. Dans cette démarche, l'indice de cristallinité de l'illite (ICI) et l'indice de couleur d'altération des conodontes (CAI) ont été également utilisés.

## 1 MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 1.1 L'indice de cristallinité de l'illite et la composition du cortège argileux

L'étude du cortège argileux a été réalisée sur toutes les coupes à partir de l'analyse d'une vingtaine d'échantillons, à l'exception de la coupe d'Erfoud, où une dizaine d'échantillons a été analysée. Une analyse semi-quantitative a été réalisée, en utilisant le logiciel Macdiff, pour déterminer le pourcentage moyen des différentes espèces minérales. Cette analyse semi-quantitative est basée sur l'analyse des intensités et des aires des pics (001) et/ou (002) de chaque minéral. Pour ce type d'analyse, la marge d'erreur est d'environ 5%.

Cette analyse semi-quantitative permet également d'estimer l'ICI. Cet indice représente la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (001) à 1 nm de l'illite sur l'essai glycolé (Kübler, 1966, 1968; Kübler et Jaboyedoff, 2000). Il est fréquemment calculé pour estimer la gamme de températures, liée à l'enfouissement, car la valeur de l'ICI diminue avec le degré d'enfouissement (Kübler, 1966, 1968; Kübler et Jaboyedoff, 2000). En 1994, Warr et Rice ont défini des valeurs limites pour séparer trois grandes zones correspondant à l'épizone, l'anchizone et la zone de diagenèse. Ces valeurs limites sont reportées dans le tableau 1. D'après les dernières estimations (Garcia-Lopez et al., 1997), la limite entre diagenèse et anchizone correspondrait à une gamme de températures de l'ordre de  $210^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ .

Les résultats obtenus à partir de l'analyse du cortège argileux et du calcul de l'ICI ont été comparés avec les données de l'indice de couleur d'altération des conodontes, existant dans la littérature, afin d'estimer le degré d'enfouissement avec le plus de précision possible.

**Tableau 1.** Gamme des valeurs d'indice de cristallinité de l'illite, exprimées en  $\Delta^{\circ}2\theta$  correspondant aux différents domaines diagenétiques (d'après Warr and Rice, 1994).

ICI	< 0,25	0,25-0,42	> 0,42
Domaine diagenétique	Epizone	Anchizone	Diagenèse

## 1.2 L'indice de couleur d'altération des conodontes

Le CAI a été défini par Epstein et al., (1977) et repose sur le fait qu'avec l'augmentation de la température due à l'enfouissement, les conodontes vont progressivement changer de couleur de manière irréversible. Ces changements de coloration sont principalement dus aux comportements des éléments, tels que le phosphate de calcium et la MO qui composent un conodonte, face à une hausse de la température. Entre 50 et 300°C ( $1 < \text{CAI} < 4$ ), ils s'assombrissent, passant du jaune au noir par carbonisation de la MO piégée dans le squelette, puis de 350 à 600°C ( $5 < \text{CAI} < 8$ ), ils vont progressivement blanchir, du fait de l'oxydation et/ou de la volatilisation de la MO, de l'eau et de la hausse de la cristallinité de l'apatite (Königshof, 1992).

Cette méthode semi-quantitative permet donc d'estimer la gamme de températures et ainsi le degré de diagenèse, qui a pu affecter les sédiments des étages du Frasnien et du Famennien (**tableau 2**). Le CAI présente aussi l'avantage d'être indépendant de l'âge géologique. Des conodontes, appartenant au même niveau stratigraphique mais provenant de localités différentes, pourront donc indiquer des valeurs de CAI différentes en fonction des conditions de diagenèse.

**Tableau 2.** Gamme des valeurs de température correspondant aux différentes valeurs de CAI (d'après Epstein et al., 1977 et Rejebian et al., 1987).

CAI	1	2	3	4	5	6
Gamme de températures	<50-80°C	60-140°C	110-200°C	190-300°C	300-480°C	360-550°C

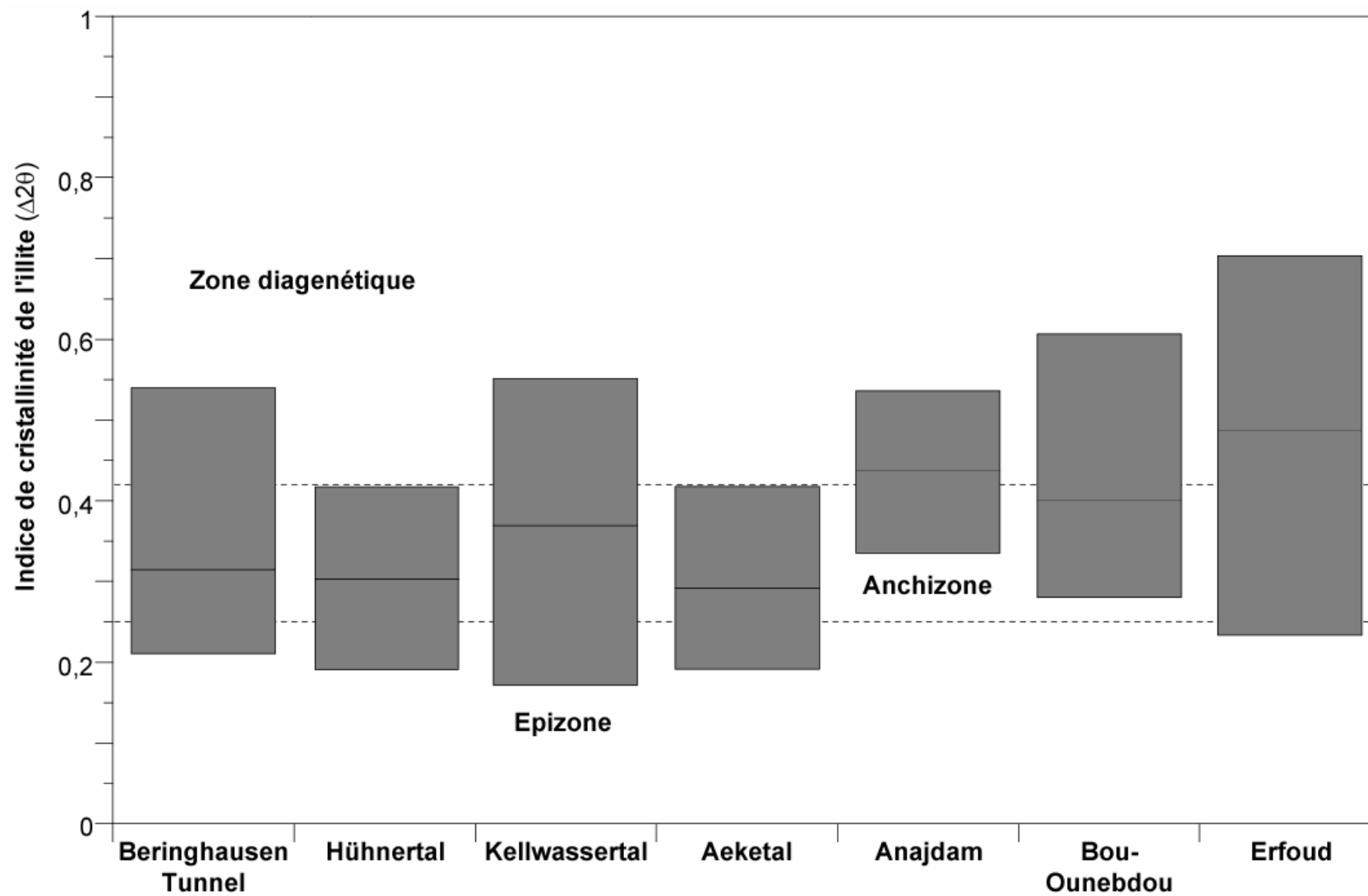
## 2 RÉSULTATS

Les figures 1 et 2 représentent les résultats concernant les valeurs de l'ICI et les pourcentages cumulés de minéraux argileux pour les sept coupes étudiées. La figure 1 montre une différence de valeurs de l'ICI entre les coupes étudiées. Les coupes allemandes présentent des valeurs moyennes d'ICI inférieures à 0,42, alors que la plupart des coupes marocaines, hormis Bou-Ounebdou, possèdent des valeurs moyennes d'ICI toujours supérieures à 0,42. Les données de la minéralogie des argiles montrent une homogénéité du signal argileux.

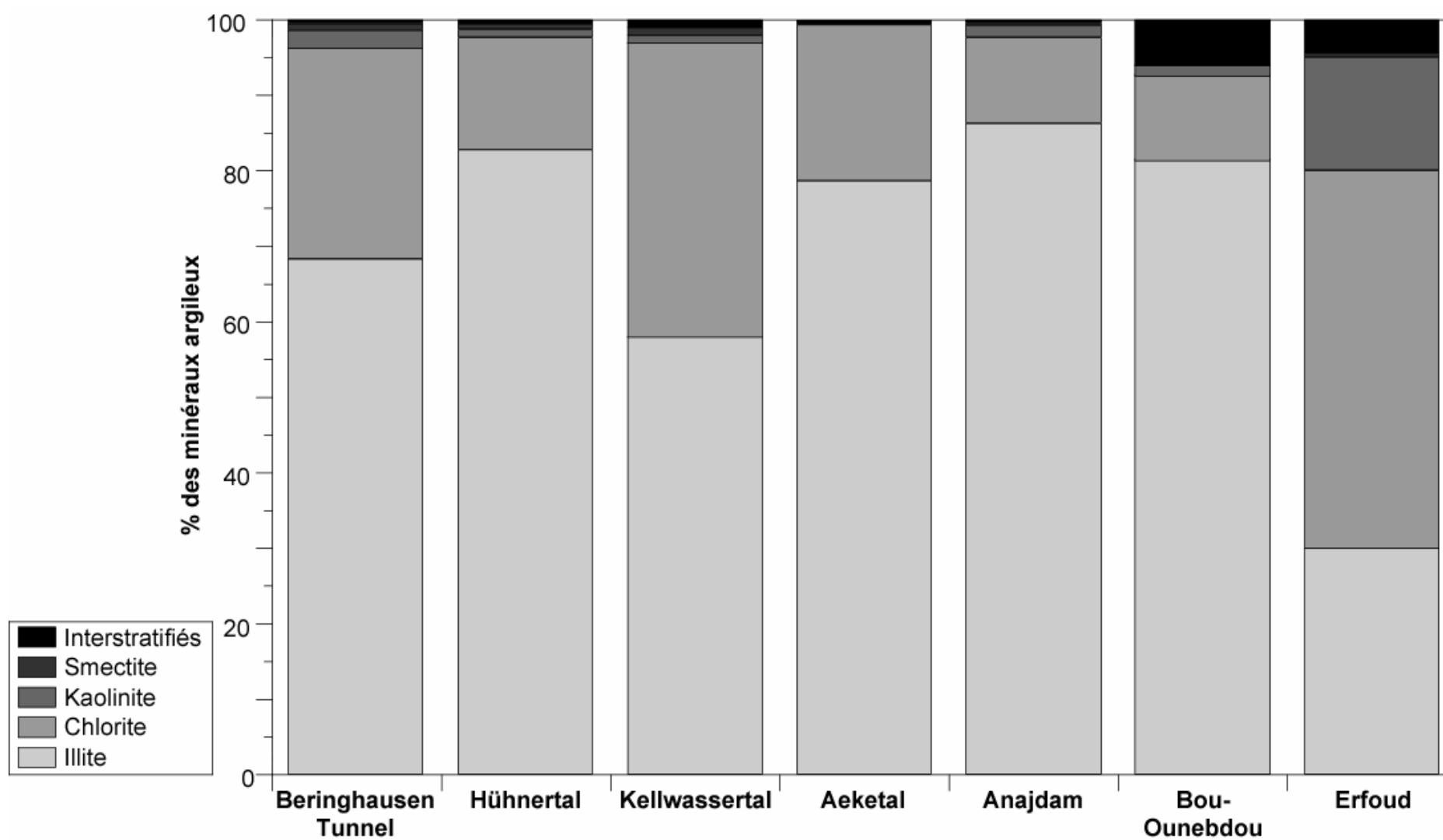
### 2.1 Allemagne

Dans la région du Harz, les coupes d'Aeketal, d'Hühnertal et de Kellwassertal présentent des valeurs d'ICI relativement faibles. Le cortège argileux est composé à plus de 95% d'illite et de chlorite. Les minéraux argileux interstratifiés (illite-smectite et chlorite-smectite) ainsi que la kaolinite et la smectite sont présents à l'état de traces (**Figure 2**). La coupe de Beringhausen Tunnel présente des valeurs d'ICI semblables à celles qui ont été obtenues pour les coupes du Harz. Elle possède également un cortège argileux dominé par l'illite (68%) et la chlorite (28%), avec des reliquats de kaolinite, présents en particulier au niveau des horizons KW (**Figure 2**).

Les résultats obtenus pour la coupe de Beringhausen Tunnel ont été comparés aux résultats obtenus par Devleeschouwer (1999) et Devleeschouwer et al. (2002), à partir de l'étude des coupes de Steinbruch Benner et Steinbruch Schmidt, situées dans le Massif Schisteux Rhénan. A Steinbruch Benner, le cortège argileux est composé d'illite (82%) et de chlorite (17%), alors qu'à Steinbruch Schmidt, le cortège est dominé par l'illite (65%) et la kaolinite (30%). En revanche, la valeur moyenne des indices de cristallinité de l'illite est légèrement plus élevée à Steinbruch Benner ( $IC = 0,42$ ) et à Steinbruch Schmidt ( $IC = 0,47$ ), comparée à celle qui a été obtenue à Beringhausen Tunnel ( $IC = 0,31$ ).



**Figure 1:** Diagramme de la gamme des valeurs de l'indice de cristallinité de l'illite pour les sept coupes étudiées.



**Figure 2.** Diagramme représentant les valeurs moyennes du pourcentage en minéraux argileux pour les sept coupes étudiées.

## 2.2 Maroc

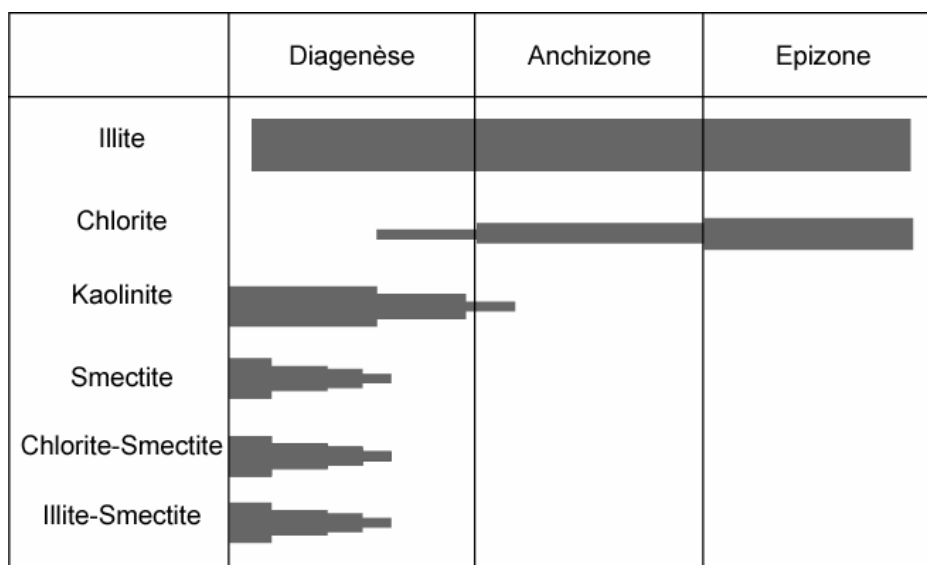
Les coupes de la Meseta occidentale (Anajdam et Bou-Ounebdou) présentent des valeurs moyennes d'ICI proches de 0,42. Pour ces deux coupes, le cortège argileux est dominé par de l'illite (80-85%) et de la chlorite (10%) avec quelques traces de minéraux argileux interstratifiés, principalement smectite-chlorite (< 5%), notamment observées au niveau de la coupe de Bou-Ounebdou (**Figures 1 et 2**).

La coupe d'Erfoud présente les valeurs d'indice de cristallinité les plus élevées. Elle possède un cortège argileux, qui diffère des autres coupes étudiées. L'illite et la chlorite ne représentent que 80% du cortège argileux, les 20% restants étant composés de kaolinite et de minéraux interstratifiés (illite-smectite) (**Figures 1 et 2**).

### 3 INTERPRETATION

Les coupes étudiées présentent donc des valeurs d'ICI principalement comprises entre 0,25 et 0,42 indiquant une diagenèse tardive à la limite de l'anchizone. D'après ces résultats et les gammes de températures définies pour chaque domaine diagenétique, il apparaît que les coupes ont pu atteindre des températures proches de 210°C au cours de leur enfouissement. De telles conditions provoquent une transformation quasi-complète de certains minéraux argileux (smectite, kaolinite et minéraux argileux interstratifiés). Pour les coupes d'Aeketal, d'Hühnertal et de Kellwassertal (Allemagne), et pour la coupe d'Anajdam (Maroc), le cortège argileux est peu diversifié ; seules l'illite et la chlorite sont présentes (**Figure 3**).

La présence à l'état de traces de kaolinite, au niveau de la coupe de Beringhausen Tunnel, et de minéraux argileux interstratifiés (illite-smectite ou chlorite-smectite), au niveau des coupes de Bou-Ounebdou et d'Erfoud, semblerait indiquer une diagenèse de plus faible intensité. Ces résultats sont en accord avec la valeur moyenne d'ICI supérieure à 0,42 pour la coupe d'Erfoud. En revanche, au niveau des coupes de Beringhausen Tunnel et de Bou-Ounebdou, où la plupart des valeurs d'ICI sont inférieures à 0,42, la minéralogie des argiles révèle la présence de kaolinite et de minéraux interstratifiés. La signification de ces résultats, en termes de degré d'enfouissement, semble démontrer une contradiction entre les données d'ICI et la minéralogie des argiles. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour lever les doutes qui pèsent sur ces résultats et déterminer avec précision le degré d'enfouissement.



**Figure 3.** Assemblage caractéristique des minéraux argileux en fonction des zones définies par l'ICI (modifiée d'après Kübler et Jaboyedoff, 2000 et Garcia-Lopez et al., 1997). L'épaisseur des barres indique l'abondance relative.



## 4 COMPARAISONS

Les valeurs de l'ICI obtenues ont été comparées à celles du CAI, existant dans la littérature, pour les coupes et/ou les régions étudiées (Belka, 1991; Königshof, 1991, 2003; Helsen et Königshof, 1994; Dopieralska, 2003). Ces différentes valeurs sont reportées dans le tableau 3.

D'après l'échelle définie par Epstein et al. (1977), les terrains étudiés au cours de ce travail présentent des valeurs de CAI oscillant entre 3 et 4, pour le Massif Schisteux Rhénan et l'Anti-Atlas, et entre 4 et 5, pour les régions du Harz et de la Meseta occidentale. Ces valeurs indiqueraient une gamme de températures, liée à l'enfouissement, comprise entre 100 et 200°C, pour les coupes situées dans le Massif Schisteux Rhénan (Beringhausen Tunnel) et dans l'Anti-Atlas (Erfoud), et entre 200 et 500°C, pour les coupes situées dans les montagnes du Harz (Aeketal, Hühnertal et Kellwassertal) et dans la Meseta occidentale (Anajdam et Bou-Ounebdou).

**Tableau 3.** Gamme de valeurs et valeur moyenne de l'ICI obtenues pour les coupes étudiées et comparaison avec les valeurs de CAI existant dans la littérature.

	ICI		Valeur	CAI Sources
	Gamme de valeurs	Valeur moyenne		
<b>Harz</b>			4-5	Königshof, 1991, 1992
<i>Aeketal</i>	0,12-0,41	0,24	5	Königshof, 1991
<i>Hühnertal</i>	0,19-0,42	0,30		
<i>Kellwassertal</i>	0,17-0,55	0,37		
<b>Massif Schisteux Rhénan</b>			3-4	Helsen et Königshof, 1994
<i>BeringhausenTunnel</i>	0,18-0,39	0,29		
<b>Meseta occidentale</b>				
<i>Bou-Ounebdou</i>	0,28-0,62	0,40	4,5-5	Dopieralska, 2003
<i>Anajdam</i>	0,33-0,53	0,44	4-5	Lazreq, pers.com.
<b>Anti-Atlas</b>				
<i>Erfoud</i>	0,22-0,70	0,49	4	Dopieralska, 2003

A partir des études d'Engel et al. (1981) et de Garcia-Lopez et al. (1997, 2001), des corrélations préliminaires entre les valeurs de l'ICI et du CAI ont été réalisées. D'après ces études, la diagenèse ( $ICI > 0,42$ ) correspondrait à des valeurs de CAI inférieures ou égales à 4, l'anchizone ( $0,25 < ICI < 0,42$ ) à des valeurs de CAI comprises entre 4 et 5,5, l'épizone ( $ICI < 0,25$ ) à des valeurs de CAI supérieures à 5,5.

Dans l'ensemble, les valeurs d'ICI sont en accord avec les valeurs du CAI. Pour les trois coupes de la région du Harz, les deux indices indiquent des conditions de faible métamorphisme de type anchizonal. Les coupes d'Aeketal, Hühnertal et Kellwassertal ont vraisemblablement été affectées par des températures supérieures à 200°C. Au niveau de la coupe de Beringhausen Tunnel, il semble que les valeurs de l'ICI soient en contradiction avec le reste des données (CAI et minéralogie des argiles). D'après les valeurs d'ICI, Beringhausen Tunnel serait l'une des coupes, ayant subi le plus fort enfouissement. Toutefois, au niveau du Massif Schisteux Rhénan, les données du CAI ainsi que la présence de kaolinite dans le cortège argileux indiqueraient une diagenèse tardive, sans atteindre l'anchizone.

Pour les deux coupes de la Meseta occidentale, les données liées aux argiles et celles qui sont liées aux conodontes sont en accord. Les valeurs de l'ICI et du CAI indiquent que les coupes d'Anajdam et de Bou-Ounebdou se trouvent à la limite entre le domaine de la diagenèse et celui de l'anchizone. Ces deux coupes auraient donc été affectées par des températures proches de 200°C. Enfin, Erfoud semble être la coupe, qui a été la moins affectée par la diagenèse tardive au cours de son enfouissement. La valeur moyenne de l'ICI et les données bibliographiques concernant le CAI indiquent que cette coupe a subi une diagenèse modérée, caractérisée par des températures vraisemblablement inférieures à 200°C.

## CONCLUSION

La minéralogie des argiles représente donc un outil pour estimer l'importance des phénomènes diagenétiques ayant affecté les coupes étudiées. Les résultats obtenus ont permis d'estimer le degré d'enfouissement des ensembles sédimentaires dans un domaine situé entre la diagenèse tardive et l'anchizone. De telles conditions ne sont pas favorables à la préservation de la MO. Par conséquent, de nombreuses méthodes, telles que les techniques liées à la géochimie organique ou le calcul du pourcentage de  $C_{org}$ , qui sont fréquemment employées dans l'étude d'horizons sédimentaires noirs récents, ne peuvent pas être utilisées dans le cas d'étude qui nous préoccupe. Le  $C_{org}$  présent dans les horizons Kellwasser s'est sans doute transformé en graphite et la MO est devenue trop mature pour être analysée.

# **CHAPITRE III.**

**Changements environnementaux**

**à la limite Frasnien-Famennien**

**au Maroc Central (Nord du Gondwana):**

**Etudes couplées du magnétisme des roches**

**et de la géochimie**



## RESUME

L'étude couplée des propriétés du magnétisme des roches (susceptibilité magnétique et paramètres d'hystéresis) et des analyses géochimiques (éléments majeurs et traces sur roche totale) a été réalisée sur des échantillons provenant des deux coupes du Maroc Central (Messaouda occidentale), Anajdam et Bou-Ounebdou, qui enregistrent la limite F-F.

Au cours du Frasnien, une tendance vers la diminution de l'intensité du signal magnétique, principalement porté par des minéraux ferromagnétiques de faible coercivité, indique une réduction progressive de l'apport détritique. Ces fluctuations détritiques sont vraisemblablement liées à une hausse relative du niveau marin, enregistrée à long terme. Le Frasnien s'achève par la présence de deux pics négatifs des valeurs de susceptibilité magnétique, témoignant d'un appauvrissement dans la concentration en minéraux magnétiques. Ces pics sont observés au sein des horizons Kellwasser, qui sont généralement considérés comme représentant deux périodes de haut niveau marin. Les données géochimiques, quant à elles, indiquent que les deux horizons Kellwasser sont caractérisés par une hausse notable des marqueurs de conditions réductrices et par un faible enrichissement des marqueurs de paléoproduction.

Nos données suggèrent donc qu'au cours du Dévonien terminal, les environnements marins étaient marqués par une production carbonatée biogénique relativement importante et par la mise en place de conditions appauvries en oxygène durant deux épisodes de hauts niveaux marins. L'origine de ces changements environnementaux est probablement liée à une altération continentale à long terme et à un recyclage biogéochimique des nutriments dans les environnements marins à court terme.



**Environmental changes  
at the Frasnian-Famennian boundary  
in Central Morocco (Northern Gondwana) :  
integrated rock-magnetic and geochemical studies**

**LAURENT RIQUIER <sup>1\*</sup>, OLIVIER AVERBUCH <sup>1</sup>, NICOLAS TRIBOVILLARD <sup>1</sup>,  
ABDERRAZAK EL ALBANI <sup>2</sup>, NEZHA LAZREQ <sup>3</sup> & SAID CHAKIRI <sup>4</sup>**

<sup>1</sup> *UMR 8110, Processus et Bilans en Domaines Sédimentaires, Bâtiment SN5,  
Université de Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France.*

<sup>2</sup> *UMR 6532, Hydrogéologie, Argiles, Sols et Altérations, Bâtiment Sciences Naturelles,  
Université de Poitiers, 40 Avenue du recteur Pineau, F-86088 Poitiers cedex, France.*

<sup>3</sup> *Université Cadi Ayyad de Marrakech, Faculté des Sciences Semlalia, Département de Géologie,  
Avenue du Prince Moulay Abdellah, BP 2390, 40001 Marrakech, Morocco*

<sup>4</sup> *Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences, Laboratoire de Géologie dynamique et appliquée,  
BP 133, 14000 Kénitra, Morocco*

\*Corresponding author.

Tel: +33 3 20 33 60 14

Fax: +33 3 20 43 49 10

E-mail addresses: [Laurent.Riquier@ed.univ-lille1.fr](mailto:Laurent.Riquier@ed.univ-lille1.fr)



## ABSTRACT

Rock magnetic properties (magnetic susceptibility and hysteresis parameters) together with geochemical analyses (major and trace elements) were carried out on whole rock samples of two Frasnian-Famennian boundary sections, Anajdam and Bou-Ounebdou in the Central Morocco (Western Meseta).

During the Frasnian, the decreasing trend of the magnetic susceptibility signal, mainly carried by low-coercivity magnetite minerals, indicate a gradual reduction of detrital influx. These detrital fluctuations are probably linked to a relative long-term sea-level rise. The Frasnian times ended with the occurrence of two negative peaks of magnetic susceptibility values and thus a drop in magnetic mineral concentration, observed in the Kellwasser horizons, that are considered to represent highstand levels. With respect to geochemical data, the two black carbonate-rich Kellwasser horizons are characterized by a noticeable increase of redox proxies and a slight enrichment of productivity palaeomarkers.

Our data suggest that Late Frasnian marine environments were marked by a relatively important production of biogenic carbonated elements and the onset of oxygen-depleted conditions during high sea-level periods. The origin of these environmental changes are discussed leading to a model considering long-term enhanced continental weathering and short-term biogeochemical recycling of nutrients in marine environments.

# INTRODUCTION

The Frasnian-Famennian (F-F) boundary (Late Devonian, 376 Ma ago; Kaufmann *et al.*, 2004), was a major period of biodiversity loss and environmental changes. This boundary corresponds to one of the biggest five biological mass extinctions of the Phanerozoic, in which many species of marine organisms (corals, stromatoporoids, trilobites, conodonts, cephalopods) died out (e.g. Sepkoski, 1982, 1986, Copper, 1986; McGhee, 1996; Hallam & Wignall, 1999; House, 2002). This period has been also suggested to be the time of drastic climatic variations with a significant Famennian cooling event attested both by the  $\delta^{18}\text{O}$  signature of marine conodonts apatite (Joachimski & Buggisch, 2002; Joachimski *et al.*, 2004) and the reduced miospore diversity on continents (Streel *et al.*, 2000). Such climatic effects are likely to have induced global sea-level fluctuations that, combined with the changes in the erosional processes on land, potentially resulted in varying the intensity of the basinal detrital supply (e.g. Ellwood *et al.*, 2000).

On the other hand, the Upper Frasnian interval is generally associated with the deposition of one or two organic-rich units in outer shelf (c.a. 100-200m depth) and epicontinental basin settings, i.e. the Kellwasser (KW) horizons (Schindler, 1990; Buggisch, 1991). These beds have been recognized in many sections, located on the borders of Laurussian (N. America, N. Europe) and Gondwanian (S. Europe, Africa, China) continents. Numerous factors controlling the KW organic-rich sediment accumulations have been proposed, such as increased primary productivity or bottom-water oxygen-depleted conditions (e.g. Buggisch, 1991; Joachimski & Buggisch, 1993; Murphy *et al.*, 2000a,b; Tribovillard *et al.*, 2004a, Riquier *et al.*, in press). These factors have been connected to different driving mechanisms acting in isolation or combined such as sea-level fluctuations, climatic variations, land plants spreading, volcanism or mountain building (e.g. Becker & House, 1994; Algeo & Scheckler, 1998; Racki, 1998; Joachimski & Buggisch, 2002; Godderis & Joachimski, 2004; Averbuch *et al.*, 2005).

The aims of this study are to present the sedimentary record of the Late Devonian events from two Moroccan neritic sections, where the KW horizons are particularly well exposed. Rock magnetic data, combined with clay mineralogical studies and geochemical analyses of major compounds, will be discussed with respect to the nature and the intensity of the detrital supply versus carbonate productivity during the F-F boundary events. Extensive geochemical data set, that includes inorganic elemental ratios, provides proxies to marine oxygen ( $\text{O}_2$ ) levels and productivity conditions during deposition of the KW horizons.

# 1 GEOLOGICAL SETTING

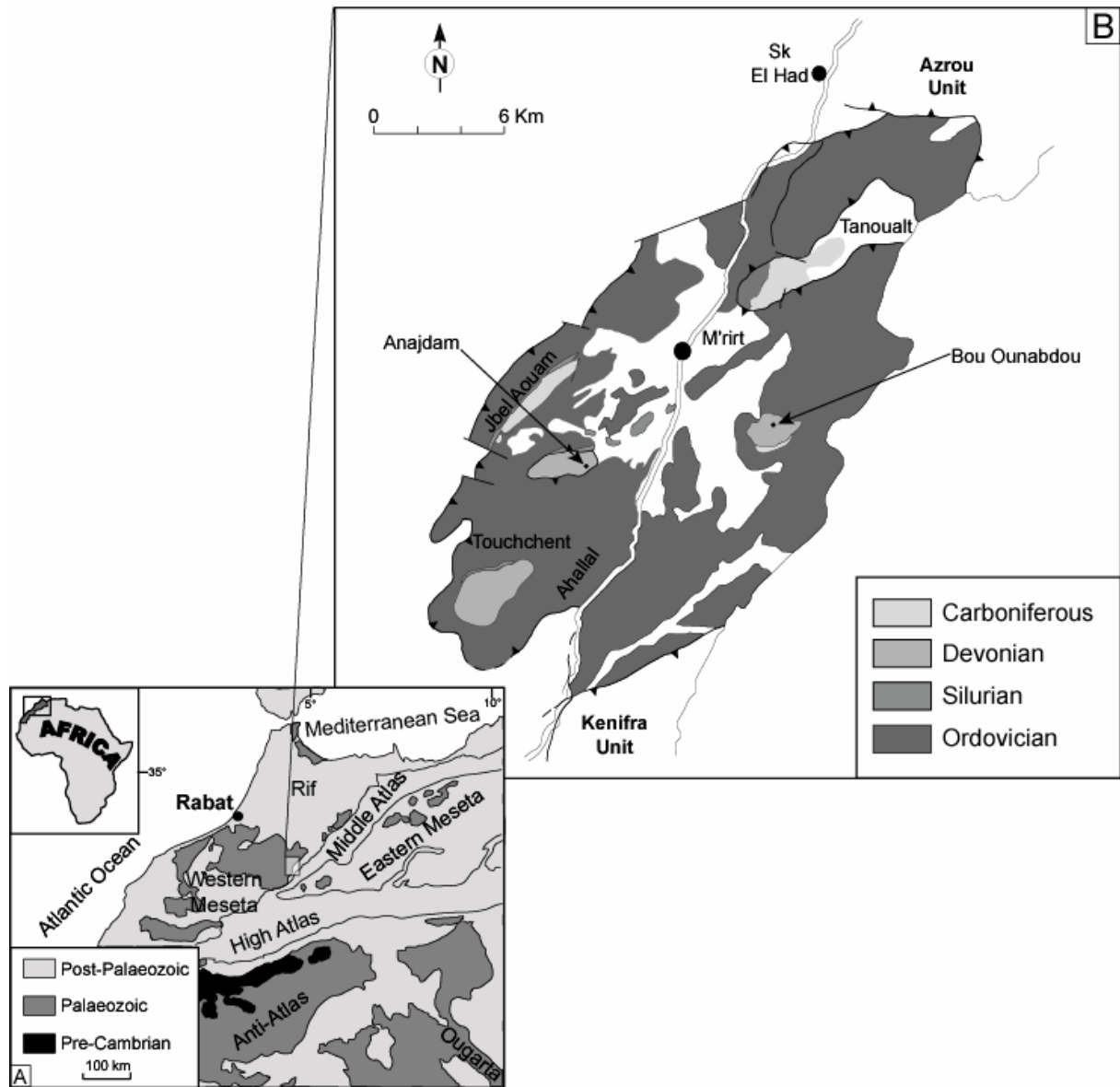
The Central Moroccan Meseta belongs to the Variscan orogenic Belt of Northern Africa (**Figure 1A**). In Devonian times, it represents a transitional zone between platform domains to the west and south-west (Western Meseta) and a deep turbiditic basin to the east and north (Eastern Meseta, Rif) (e.g. Chakiri, 2002). This strongly segmented margin, that developed at subtropical palaeolatitudes along the northern border of Gondwana, was sequentially dismembered by thrust movements from Late Devonian (the internal metamorphic zones of the Eastern Meseta) to Upper Carboniferous onward (the external non-metamorphic Central and Western Meseta) (Bouabdelli, 1989; Piqué *et al.*, 1993; Bouabdelli & Piqué, 1996).

In more detail, the two investigated sections, Bou-Ounebdou and Anajdam, were deposited in the Azrou-Kenifra basin, which forms the easternmost termination of the Moroccan Central Massif. It developed as a transtensional basin in Lower Devonian times and was inverted not earlier than in Upper Visean times as the thrust front propagated towards the east (Bouabdelli, 1989). Both Upper Devonian sections, located in the M'rirt area (**Figure 1B**), were thus deposited in a passive margin type environment relatively far away from the zones under incipient uplift.

The sections of Bou-Ounebdou and Anajdam are well-studied Late Devonian sections: during the last decade, detailed investigations on sedimentary sequences and stratigraphy have been done, particularly within the IGCP projects 421 on “North Gondwanan Mid-Paleozoic bioevent/biogeography patterns in relation to crustal dynamics” (El Hassani *et al.*, 1999) and by the Subcommittee on Devonian Stratigraphy. The Anajdam and Bou-Ounebdou sections were described in detail by Lazreq (1992, 1999), Becker & House (2000), Walliser *et al.* (2000), and Chakiri (2002).

## 1.1 *Bou-Ounebdou*

This section is located in the M'rirt nappe, about 5 km southeast of M'rirt (**Figure 1B**). The sampled interval records condensed carbonate sedimentation from the Frasnian Lower *hassi* Zone to the Famennian Late *triangularis* Zone (**Figure 2**). The Late Devonian sequence is about 5,5 m thick and exposes a succession of cephalopod limestone beds, mudstones to wackstones in texture, with intercalated calcareous shale levels. The occurrence of pelagic and nekto-benthic faunas argues for moderately deep outer platform settings (Chakiri, 2002).

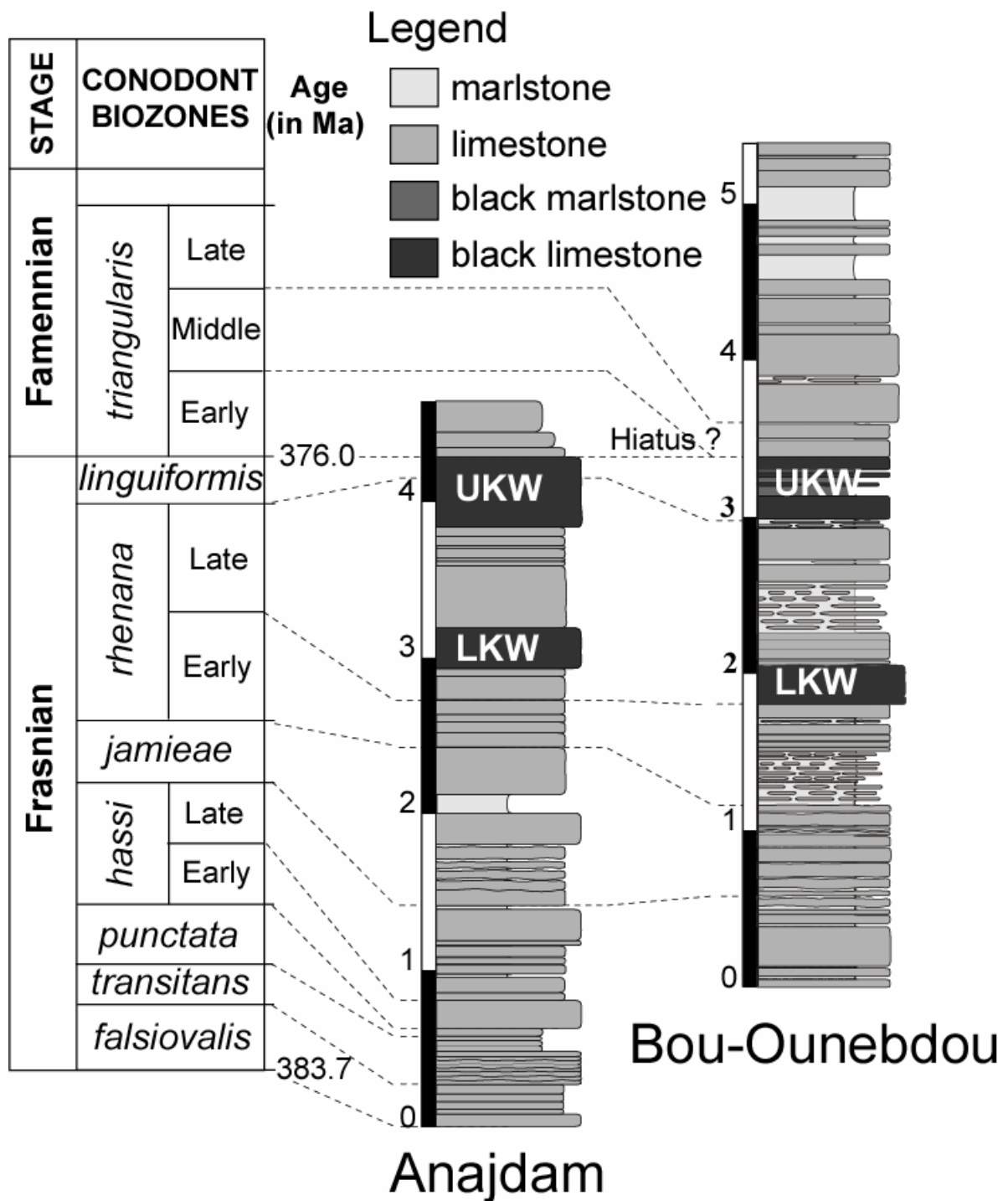


**Figure 1.** Main structural subdivision of middle and northern Morocco (A), and location of the studied sections in the M'ritt unit (modified from Bouabdelli, 1989) (B)

Two black limestone levels, which are globally time-equivalent to the KW horizons of the Rhenohercynian Massif (Germany), have been identified (Lazreq, 1992). The Lower Kellwasser (LKW) horizon is about 25 cm-thick and is observed at the base of Late *rhenana* Zone. The 20 cm thick Upper Kellwasser horizon (UKW) consists of lenticular lenses of black limestones, alternating with black shales. It starts in the uppermost part of the Late *rhenana* Zone. The end of the UKW horizon deposition is situated on top of the *linguiformis* Zone (Lazreq, 1992 and 1999) and seems to coincide with a stratigraphical gap, restricted to the F-F boundary, and comprising the Early *triangularis* Zone. Based on sedimentary facies analysis, this discontinuity has been suggested to represent a major basin-scale sequence boundary associated to a significant sea-level fall (Chakiri, 2002). The two KW horizons contain abundant nektonic and planktonic fauna, including orthoconic nautiloids and ammonoids, conodonts, tentaculitids and styliolinids. On top of the UKW horizon, the Lower Famennian deposits are characterized by 2-m thick, grey griotte limestones representing a low-stand system track into the sequential stratigraphical framework (Chakiri, 2002).

## **1.2 Anajdam**

This section is located in a thrust-sheet developed in the footwall of the M'irt nappe (**Figure 1B**) (Bouabdelli, 1989). The exposed Upper Devonian succession is about 4,5 m thick and consists of bioclastic limestones with rare marly beds (**Figure 2**). Limestone microfacies are represented mostly by packstones and wackestones. The investigated sequence begins within the *falsiovalis* Zone, at the Givetian-Frasnian boundary and ranges up to the Lower *triangularis* Zone in basal Famennian times (Lazreq, 1999). The faunal associations (conodonts, ammonoids, ostracods, gastropods) characterize an external platform setting. In the Late Frasnian, two 20-45 cm thick dark-grey and black limestone horizons were biostratigraphically identified as the LKW horizon, at the base of the Late *rhenana* Zone, and the UKW horizon, from the uppermost of Late *rhenana* to *linguiformis* Zones, respectively (**Figure 2**).



**Figure 2.** Stratigraphic columns of the Frasnian-Famennian boundary beds in Anajdam and Bou-Ounebdou (Timescale from Kaufmann et al. 2004)

## 2 MATERIAL AND ANALYTICAL METHODS

### 2.1 *Clay mineralogy*

Clay mineral associations have been investigated by X-ray diffraction (XRD) using oriented mounts of the less than 2  $\mu\text{m}$  size fraction containing non-calcareous particles. Deflocculation of clays was performed by successive washing with distilled water after decarbonation of the crushed rock samples. The clay-sized fraction ( $<2 \mu\text{m}$ ) was separated by settling and centrifugation and placed onto two glass slides and left dry in order to prepare oriented specimens. One of the air-dried, oriented clay-aggregate mounts was saturated in an ethylene glycol atmosphere at 20°C overnight and another one was heated for two hours at 490°C (Holtzapffel, 1985). So, a series of three X-ray diffractograms was performed for each sample after air-drying, ethylene-glycol solvation and heating. X-ray diffractograms were obtained using a Philips PW 1729 diffractometer, with  $\text{CuK}\alpha$  radiations and Ni filter, operating at a voltage of 40KV and a current of 25mA at a scanning rate of  $1^\circ 2\theta/\text{min}$ .

The identification of clay minerals was made according to the position of the (001) series of basal reflections on the three X-ray diffractograms (Brindley & Brown, 1980). Semi-quantitative estimations of major clay minerals, as well as the illite crystallinity index have been calculated using the Macdiff software (Petschick *et al.*, 1996). Measured illite crystallinity index values were converted into the international calibrated scale CIS (Warr & Rice, 1994) using a routine correlation process exposed in Robion *et al.* (1999). The reproducibility of technical works and measurements was tested: the relative error is 5%.

### 2.2 *Rock magnetism*

The rock magnetic study integrated along sections magnetic susceptibility (MS) measurements coupled to representative measurements of magnetic hysteresis loops. The MS quantifies the ability of the sedimentary rocks under study to be magnetized in a weak magnetic field, according to the respective concentrations of dia- (mainly calcite and quartz), para- (mainly illite, smectite, pyrite) and ferromagnetic *sensu lato* minerals (e.g. magnetite, goethite, haematite, pyrrhotite) (see for example Walden *et al.*, 1999 or Maher & Thompson, 1999 for a more detailed description).

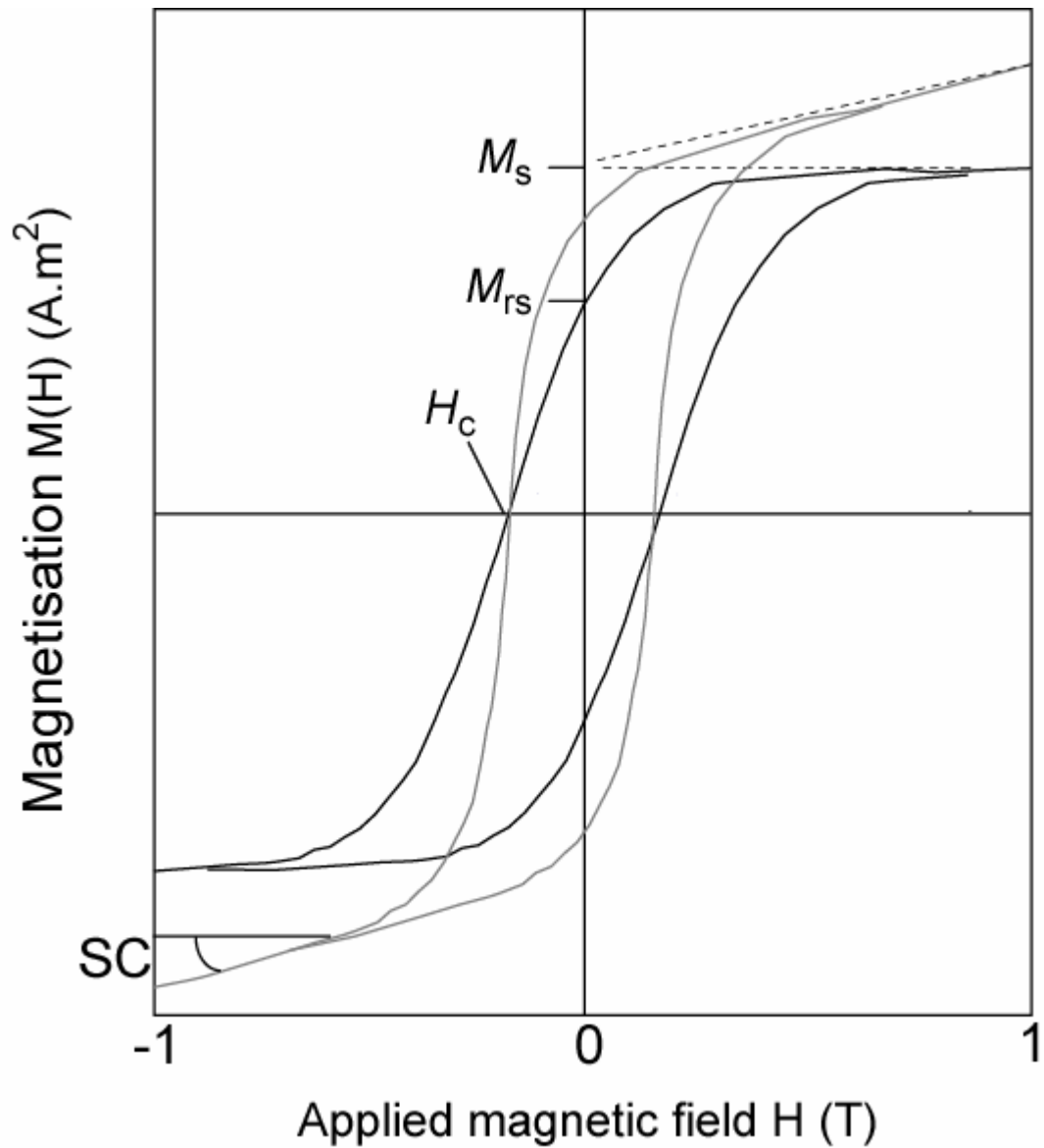
In ancient sedimentary rocks, in the absence of intense diagenetic alteration, the MS has been widely shown to provide a record of the bulk mineralogical changes induced by detrital inputs (magnetite, clays) and biogenic pelagic dilution (diamagnetic calcite) (e.g. Crick *et al.*, 1997; Devleeschouwer, 1999; Ellwood *et al.*, 2000; Tribovillard *et al.*, 2002). The Central Moroccan MS data set includes 150 samples (90 measures in Anajdam and 60 measures in Bou-Ounebdou) collected at 5 to 10 cm intervals, allowing high-resolution study of MS fluctuations. Low-field MS was measured on small rock samples using a Kappabridge KLY-2 susceptibility bridge operating at an alternating-current field of 300A/m at a frequency of 920 Hz. Each sample was measured three times and a mean of these measurements is reported as MS value for that sample. MS values are normalised with respect to sample mass. Samples were weighted with a precision of 0.01g from rock chips. So, results are reported in mass-normalized MS, hereafter  $\chi$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

Hysteresis parameters were obtained from selected samples (15 measures for each section), using 10-30mg chip, analysed at room temperature with a Princeton Instruments Vibrating Sample Magnetometer (AGFM 2900 Micromag) at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (Gif-sur-Yvette, France). By definition, hysteresis loops show the evolution of magnetization (M) of magnetic elements as a function of the applied magnetic field (H) (**Figure 3**) (e.g. Borradaile *et al.*, 1993; Walden *et al.*, 1999). The sample is vibrated in a magnetic field that is swept from 0 to +1 to -1 T then back to 0 T. The magnetisation of the sample is picked up by a set of coils that are wound to cancel the sweeping direct current field.

From hysteresis loop, four parameters are extracted: the saturation (isothermal) magnetization  $M_s$  ( $\mu\text{A} \cdot \text{m}^2$ ), the saturation (isothermal) remanent magnetization  $M_{rs}$  ( $\mu\text{A} \cdot \text{m}^2$ ), the coercitive force  $H_c$  (mT), the coercivity of the remanence  $H_{cr}$  (mT) (**Figure 3**). Values of  $M_s$ ,  $M_{rs}$  and  $H_c$  were determined for each hysteresis loop, after corrections for the high-field slope (SC), which records the combined effects of paramagnetic and diamagnetic contributions. As for  $\chi$ , magnetic parameters  $M_s$ ,  $M_{rs}$  and SC are normalized with respect to sample mass.  $H_{cr}$  was determined by step-wise application of a back-field isothermal remanence to remove the saturation remanence. The hysteresis parameters, described above, will be used here to discuss the origin of the MS variations by characterizing (1) the relative contributions of the ferromagnetic versus para- or diamagnetic components and (2) the nature and amount of ferromagnetic minerals and especially of magnetite type, which can be generally used as a proxy



of the detrital input (e.g. Borradaile *et al.*, 1993; Vanderaverroet *et al.*, 1999; Walden *et al.*, 1999; Ellwood *et al.*, 2000).



**Figure 3.** Schematic hysteresis loop for a magnetite sample. The light grey loop is the original measurement, the black loop represent the same curve after corrections. The parameters saturation magnetization  $M_s$ , saturation remanent magnetization  $M_{rs}$ , coercive force  $H_c$ , coercivity of remanence  $H_{cr}$  and slope correction SC are indicated.

### ***2.3 Inorganic geochemistry***

For each sections, about twenty whole-rock, limestone to marly limestones samples were studied for major elements (Al, K, Si, Ti) and minor elements (Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Th, U, V). Elemental analyses were performed by ICP-AES (major or minor elements) and ICP-MS (trace elements), at the spectrochemical laboratory of the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux of the Centre National de la Recherche Scientifique (Vandœuvre-les-Nancy, France). The samples were prepared by fusion with  $\text{LiBO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  dissolution. Precision and accuracy were both found to be better than 1% (mean 0.5%) for major-minor elements, 5% for Co, Cr, Mo, U and V and 10% for Cu, as checked by international standards and analysis of replicate samples, respectively. Carbonate content was determined using a Bernard calcimeter (acid digestion).

The trace-element concentrations were normalised to aluminium to avoid dilution effects by the carbonate fraction and to compare different environmental settings with regard to variations in trace-element contents. Higher element/Al ratios will indicate syngenetic additions, if a constant composition of the background is assumed. Variations of the Al content in relation with diagenetic formation of clay minerals is unlikely, because in the present study, Al is positively correlated with Ti ( $R^2 = 0.99$  for both sections) that is not incorporated during authigenic clay-mineral formation (Calvert & Pedersen, 1993).

## 3 RESULTS

### 3.1 Clay mineral analysis

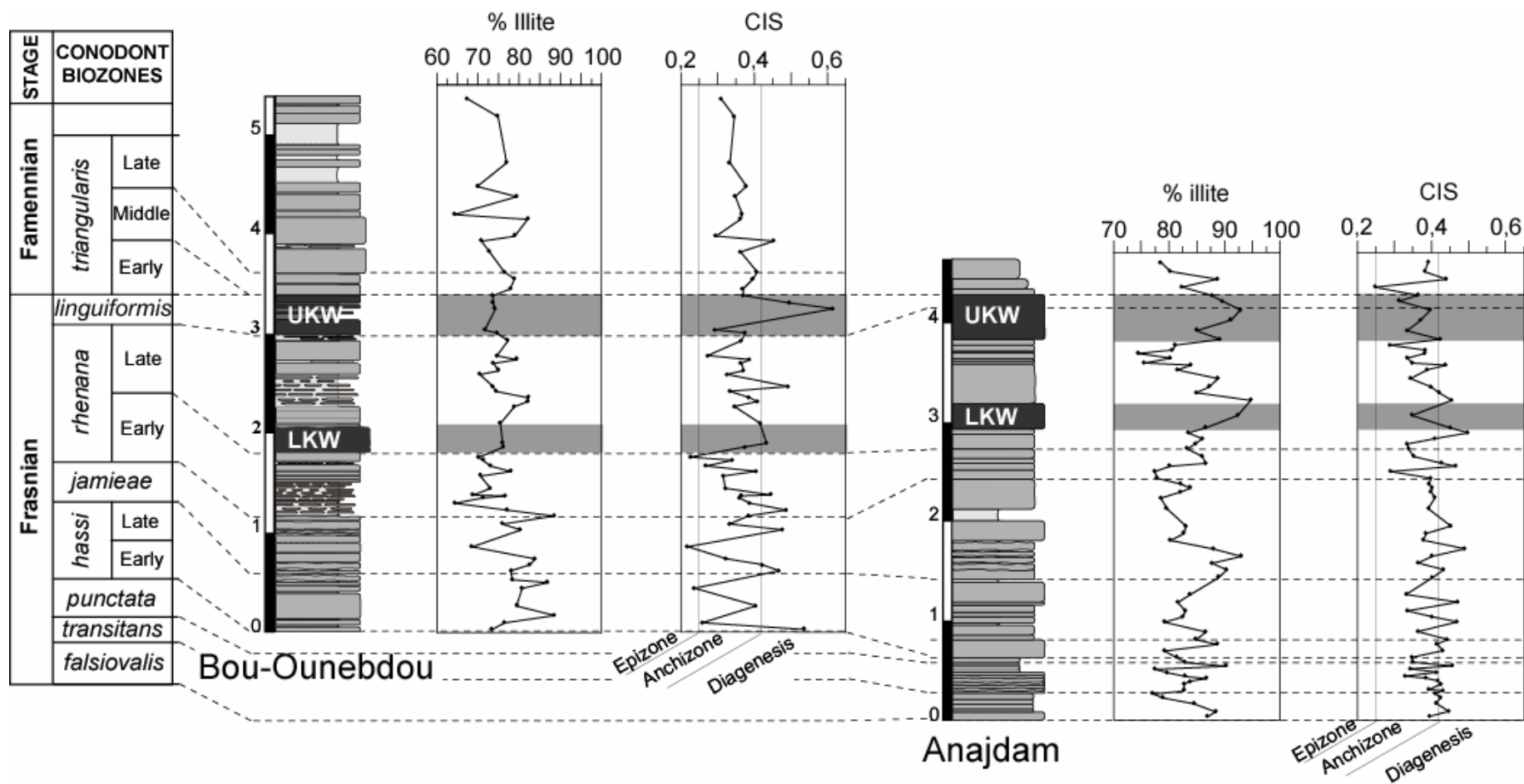
X-Ray diffraction analyses show that the clay assemblages in both sections are very close and dominantly composed of illite (about 80%) and chlorite (about 10%) (**Figure 4**). Diagenesis-sensitive minerals, such as kaolinite or smectite, are either absent or present in traces suggesting a significant diagenetic imprint on the primary detrital clay assemblages. The measures of Crystallinity Index Standard (CIS) of illite oscillate globally between 0,25 to 0,50 with an average value of 0,37 for the Bou-Ounebdou section and 0,41 for the Anajdam section (**Figure 4**). According to the reference data from Warr & Rice (1994), these analyses indicate that both sections have been affected by a pronounced diagenesis, in the limit of the anchimetamorphic conditions. As a whole, these results are, however, in agreement with recent studies of color alteration index (CAI) of conodont, suggesting that the maximum temperatures during thrust-related burial in the Central Moroccan Meseta did not exceed about 250°C (Dopieralska, 2003).

### 3.2 Rock-magnetic measurements

#### 3.2.1 Magnetic susceptibility signal

Figure 5 shows the stratigraphical variations of the MS for the sedimentary sequences from Anajdam and Bou-Ounebdou. In order to reveal the long-term trends and smooth out most of shorter-term oscillations, a moving average curve with a period of 3 data points has been calculated for the two sections and been superimposed to the original signal. Along sections variations of the MS are compared to the evolution of the CaCO<sub>3</sub> content.

As usually recorded in carbonate formation, the MS signal is broadly low (below  $20,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) but displays significant variations along sections, with short-and long-term cyclicity. Along the Anajdam section, the  $\chi$  values mostly vary from 2,6 to  $15,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  with the exception of the two KW horizons in which  $\chi$  does not exceed  $1,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . The sedimentary sequence displays two successive slight and gradual decreasing trends in the  $\chi$  signal; one from the base of the section (*falsiovalis* Zone) up to the early part of the *jamieae* Zone, the other from the middle part of the *jamieae* Zone up to the base of the LKW horizon (Late *rhenana* Zone).

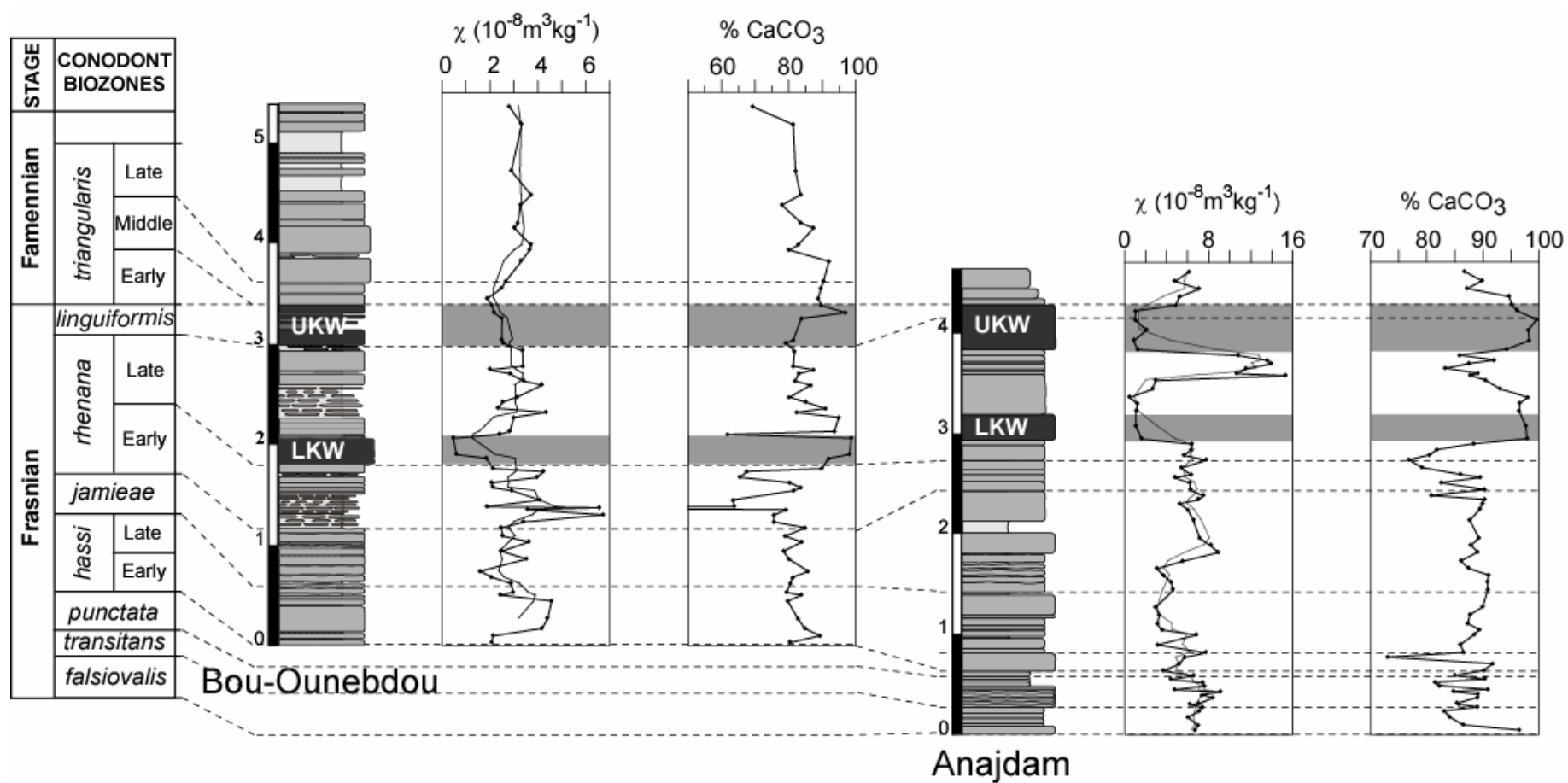


**Figure 4.** Stratigraphic variation of percentage of illite and Crystallinity Index Standard of the sedimentary sequence from Bou-Ounebdou and Anajdam. Ranges for CIS are from Warr & Rice (1994).

The two long-term decreases of the  $\chi$  values are interrupted by a positive shift to values around  $8,9 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Within the LKW horizon, the  $\chi$  record shows a sharp decrease to average  $\chi$  values around  $1,35 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . The lowest  $\chi$  value of the Anajdam section corresponds to  $0,45 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  and is observed just above the LKW horizon. The inter-KW timespan is marked by a noticeable peak (up to the maximum  $\chi$  value of  $15,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ). The base of the UKW horizon displays a strong decrease of  $\chi$  which remains to low values (around  $1,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) all along the UKW horizon. An increase of  $\chi$  is recorded at the base of the Famennian times but its amplitude is difficult to resolve as sampling was not extended higher than the Early *triangularis* Zone in basal Famennian times.

In the Bou-Ounebdou section,  $\chi$  values are about twice lower than in the Anajdam section. They vary from  $1,6$  to  $6,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  with an interval of lowest values of  $1,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , measured in the LKW horizon (**Figure 5**). From the base of the section up to the LKW level, the data are noisy and no clear trend is observed in the mass-normalised MS signal. Above the base of the LKW horizon, which is marked by a MS low, a comparable trend to Anajdam is observed with, however, a significant decrease in the amplitude of variations. The UKW horizon is marked by a slight decrease of  $\chi$  values and the early Famennian, by a slight increasing trend toward average  $\chi$  values of  $3,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ .

The susceptibility data thus allow to identify a contrast in the sedimentary record of the both Moroccan section. Unlike the more distal Bou-Ounebdou section, the samples of Anajdam exhibit well defined MS variations with particularly well-marked KW horizons. The trends, observed in MS variations in Anajdam, and in a less well defined way, in Bou-Ounebdou, points to a general long-term decrease during the Frasnian with minimum values localised within the two KW horizons. It is worth noting that these horizons display some significant increases in the carbonate content (up to 95-98%) but, by contrast, the long-term MS decrease is not accompanied by noticeable variations of the carbonate content. The F-F boundary in both sections is marked by an increase in MS of moderate amplitude.



**Figure 5.** Stratigraphic variation of mass-normalised magnetic susceptibility and calcium carbonate content of the sedimentary sequence from Bou-Ounebdou and Anajdam

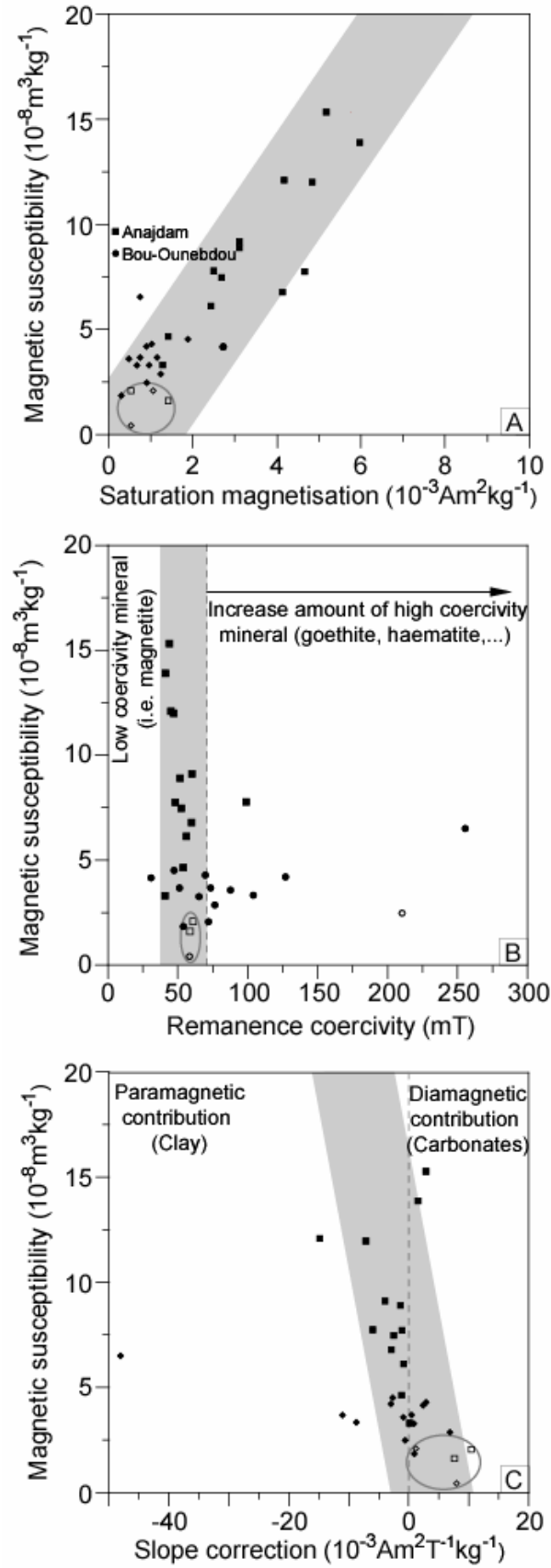
### 3.2.2 Magnetic hysteresis properties

Magnetic hysteresis experiments have been carried out for representative samples of both sections (a total of 30 measurements) to provide information about the origin of the MS variations. Measured hysteresis parameters are plotted versus the MS in Figure 6 to test the possible correlations existing between  $\chi$  and the different hysteresis parameters.

As expected in carbonate rocks (e.g. Borradaile *et al.*, 1993), values of  $M_s$  and  $M_{rs}$  are globally low. In the Bou-Ounebdou section, as it was observed for the magnetic susceptibility, the amplitude of variation of  $M_s$  is also very low so that any convincing relationship can be drawn with the magnetic susceptibility. Conversely, in Anajdam, an excellent correlation is observed between  $\chi$  and  $M_s$  (**Figure 6A**) thus showing that the ferromagnetic *sensu lato* contribution controls the  $\chi$  signal. T

he values of coercivity of the remanence  $H_{cr}$  are globally low in Anajdam (around 50 mT) regardless of the  $\chi$  values (**Figure 6B**) but they are significantly higher for much of the samples of Bou-Ounebdou (between 60 and 250 mT). These data suggest that, in Anajdam, the MS variations are related to the varying concentration of a low coercivity mineral of magnetite type ( $Fe_3O_4$ ) whereas, in Bou-Ounebdou, a mixture of magnetite and a higher coercivity phase is put forward. As usually observed in non-red limestone sequences, the latter is very likely composed of low susceptibility goethite ( $FeO(OH)$ ) (e.g. Heller, 1978; Borradaile *et al.*, 1993). This suggests an increase of the weathering intensity in the Bou-Ounebdou section compared to that of Anajdam, which is of crucial importance to recognize to understand the difference in the behaviour of iron-bearing minerals in the both sections.

Samples with magnetite as the main carrier of the MS ( $H_{cr} < 70$  mT) have been plotted in a classical  $M_r/M_s$  versus  $H_{cr}/H_c$  graph (**Figure 7**) in order to evaluate the bulk grain-size of the ferromagnetic fraction (Day *et al.*, 1977). For both sections, the  $M_{rs}/M_s$  ratio ranges from 0,1 to 0,25 and the  $H_{cr}/H_c$  ratio from 2 to 10. Following boundary values established by Dunlop (1986) and recommended by Borradaile *et al.* (1993), the diagram points to a dominant coarse-grain magnetic fraction with pseudo-single domain (PSD) to multi-domain (MD) behaviours although some points display a slight shift compared to the reference boundaries.

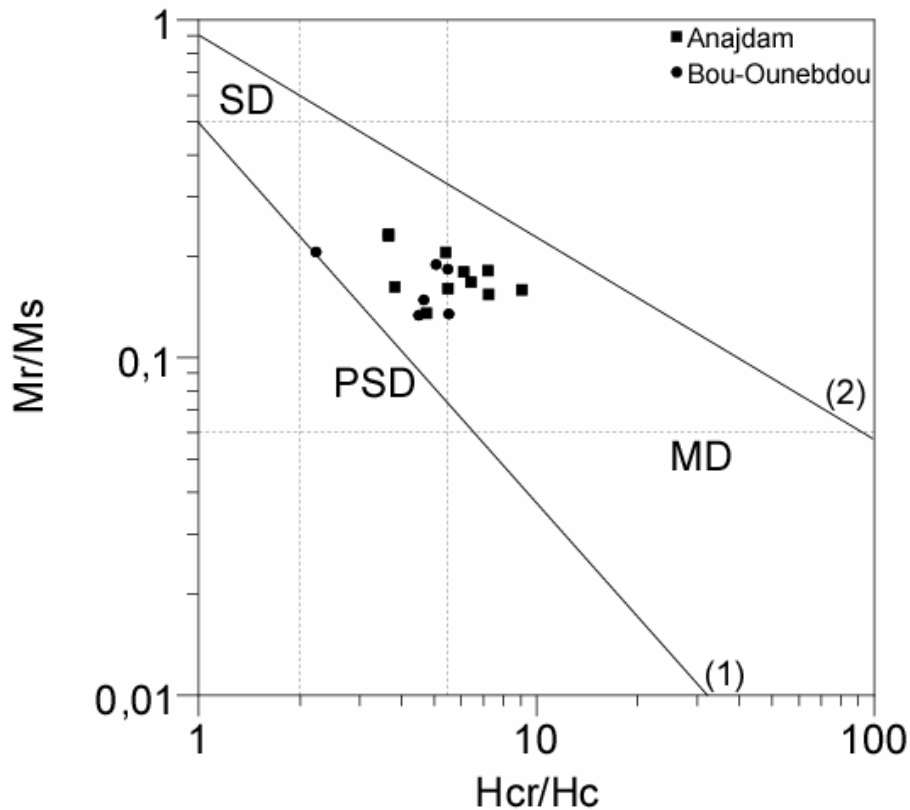


**Figure 6.** Hysteresis parameters plotted against low-field mass susceptibility ( $\chi$ ) for selected samples from Anajdam and Bou-Ounebdou. Saturation magnetization ( $M_s$ ) vs.  $\chi$  (**A**), coercivity ( $H_c$ ) vs.  $\chi$  (**B**) and Slope Correction vs.  $\chi$  (**C**).



Such shift has been observed in other magnetic hysteresis studies of carbonate rocks (e.g. Borradaile *et al.*, 1993; Katz *et al.*, 2000) and, to our knowledge, has not received yet any satisfactory explanation.  $M_{rs}/M_s$  and  $H_{cr}/H_c$  values furthermore cluster in between the lines established by Channell & McCabe (1994) for diagenetically-induced remagnetized limestones and non remagnetized limestones (**Figure 7**). This, at least, suggests that the primary depositional ferromagnetic signal has not been completely overprinted by diagenetic processes.

The paramagnetic and diamagnetic contributions, quantified by the high-field slope correction SC (**Figure 6C**), display noticeable along-section variations showing the varying respective amounts of iron-bearing clays (illites, chlorites) and carbonates. It clearly appears that the matrix of the limestones is diamagnetic in the KW horizons, whereas it is dominantly paramagnetic for the rest of the sedimentary record in both sections. A general anti-correlation of SC and MS is noticed illustrating the relative increase of clay concentration in levels with high MS (**Figure 6C**). Therefore, almost pure carbonates such as the KW levels display the highest diamagnetic contributions and the lowest MS.



**Figure 7.** Hysteresis parameters of samples from Anajdam and Bou-Ounebdou plotted according to Day *et al.* (1977). Ranges for *SD* (single domain), *PSD* (pseudo-single domain) and *MD* (multi-domain) are from Dunlop (1986). Empirical trends are shown for (1) unremagnetized and (2) remagnetized limestones (from Channell & McCabe, 1994).

As a whole, hysteresis data thus demonstrate that the MS is controlled by the combined contributions of ferromagnetic *sensu lato* magnetite and paramagnetic clays. As shown in Figure 4, the diamagnetic contribution of calcite exerts a noticeable control on magnetic susceptibility only in the almost pure limestones from the KW horizons. In Bou-Ounebdou, this logic is perturbed by weathering processes that diminish the intensity and amplitude of variations of the MS by transforming high susceptibility magnetite into low susceptibility goethite. The Bou-Ounebdou section can not be considered as a reference regarding the analysis of detrital input evolution in the F-F times in the M'irt area. In the following, the discussion of the magnetic data will thus focus on the Anajdam section.

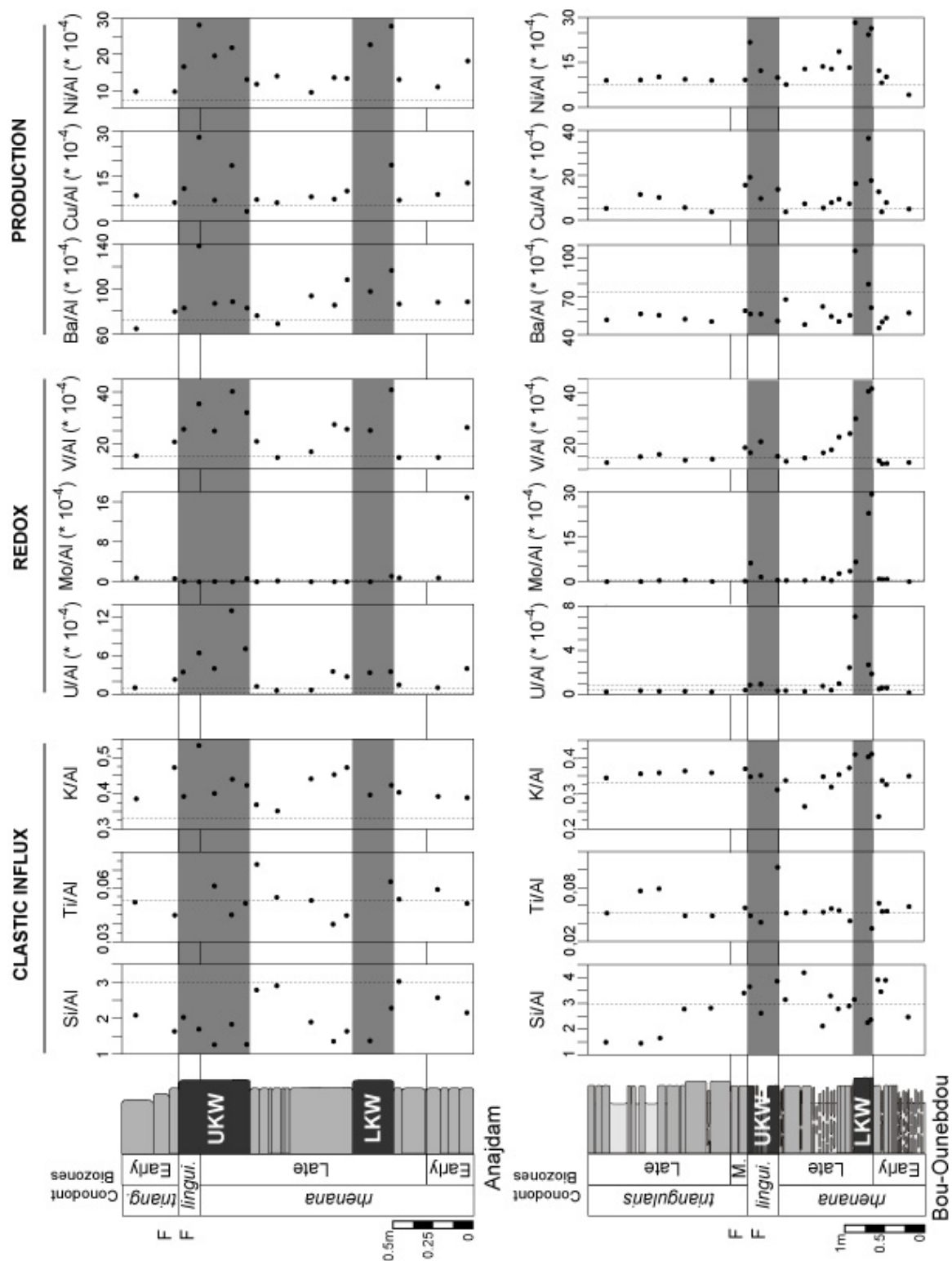
### ***3.3 Inorganic geochemistry analysis***

Figure 8 shows the stratigraphic evolutions of some Al-normalized elemental ratios that are usually considered as to be reliable geochemical proxies to estimate the fluctuation of clastic flux, oxygen and production levels in marine environments.

#### ***3.3.1 Clastic influx proxies***

Some elements, including Ti, Si and K are considered to be indicators of detrital influx (Tribovillard et al., 1994, Murphy et al., 2000b). Titanium is usually associated with clay minerals and heavy minerals (ilmenite, rutile). Potassium occurs dominantly in clays, whereas Si occurs in both siliciclastic and biogenic fractions (*e.g.* quartz *vs.* opal). Normalized to Al, that only occurs in aluminosilicates, the Si, Ti and K ratios provide useful information about change in the contribution of elemental concentrations from a detrital non-aluminosilicate source.

In regard to clastic influx, Al-normalized Si, Ti and K concentrations do not show clear trends at the F-F boundary (**Figure 8**). The KW horizons are not marked by noticeable increase or decrease of these elements. For both sections, the Al-normalized Ti profile remains almost constant. The values are nearly around the average shale values of 0.053 (Wedepohl, 1991) in the major part of the section whereas, most of the samples from the KW horizons have a concentration of Ti below the detection limit. Concerning the evolution of the Si/Al ratio in the Anajdam section, the KW horizons are characterized by relatively lower values compared to the concentrations in the overlying and underlying strata.



**Figure 8.** Stratigraphic plots of elemental concentrations including proxies for clastic input, redox condition and production for the Anajdam and Bou-Ounebdou sections. Dashed lines indicate the metal/aluminium concentration ratios for average shales (Wedepohl, 1971, 1991).

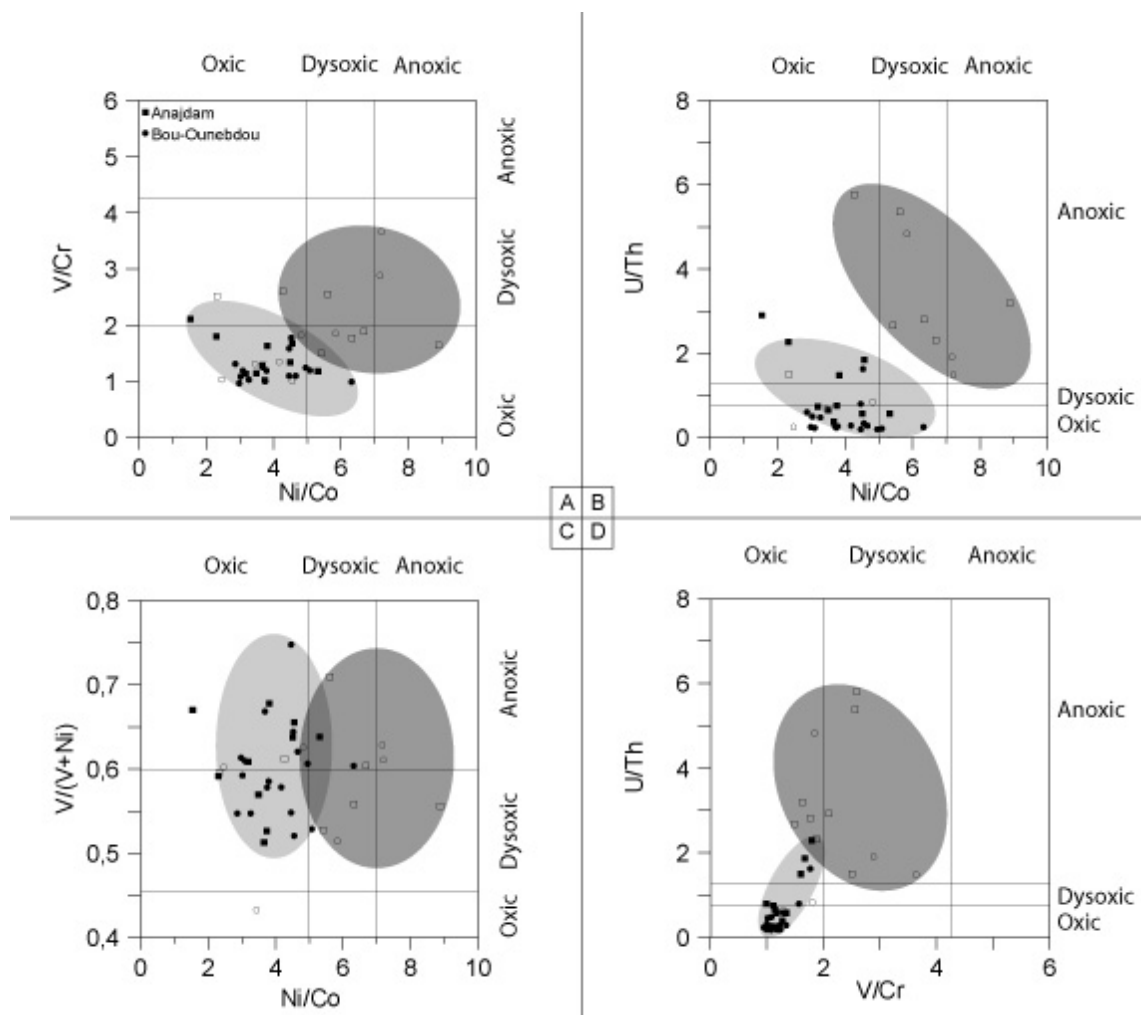
In Bou-Ounebdou, there is a relative stability of the Si/Al ratio during the Late Frasnian, followed by a gradual decrease the Early Famennian. Finally, K/Al ratio is relatively stable, it records the highest values at the end of the two KW horizons and the lowest values during the inter-KW timespan for both sections.

### 3.3.2 *Paleoredox proxies*

In each section studied, a significant feature of the F-F boundary sequence is a remarkable enrichment in Mo, U, V, in the KW horizons compared to the concentrations in the overlying and underlying strata (**Figure 8**). These elements are thought to be redox-sensitive (Calvert & Pederson, 1993; Crusius et al., 1996; Dean et al., 1997; Algeo & Maynard, 2004). The high ratios of these elements sensitive to reducing conditions in the KW horizons thus suggest that the sediments were probably O<sub>2</sub> deficient.

To confirm these observations, V/Cr, V/(V+Ni), U/Th and Ni/Co ratios, which are considered as reliable redox indexes (Hatch & Leventhal, 1992; Jones & Manning, 1994), were calculated in order to show the contrasted values between the KW horizons and the other parts of the section (**Figure 9 A-D**).

For each of the indexes used, two clusters of values can be identified, one corresponding to the samples from the KW horizons, the other corresponding to the samples from the overlying and underlying strata. The samples from the KW horizons show the highest values. They are broadly characterized by values of V/Cr > 1,5; U/Th > 1,5; Ni/Co > 4,25 (**Figure 9 A, B, D**). The values, obtained for V/(V+Ni) ratios and mainly comprised between 0,5 and 0,7, do not allow to clearly distinguish the KW horizons from the rest of the section (**Figure 9 C**).



**Figure 9.** Crossplots of trace-elements ratios used as palaeoredox proxies. V/Cr vs. Ni/Co (A), V/(V+Ni) vs. Ni/Co (B), U/Th vs. Ni/Co (C), and U/Th vs. V/Cr (D). Ranges for V/Cr, U/Th and Ni/Co are from Jones & Manning (1994); ranges for V/(V+Ni) are from Hatch & Leventhal (1992). Open symbols: Kellwasser samples.

### 3.3.3 Palaeoproductivity proxies

Vertical concentration profiles of Ba, Cu and Ni to Al ratios indicate slight enrichment in the KW horizons (**Figure 8**). In both sections, most of the samples from the KW horizons show values of  $\text{Cu/Al} > 10$  and  $\text{Ni/Al} > 15$ . Ba/Al ratios are higher in Anajdam ( $\text{Ba/Al} > 90$ ) than in Bou-Ounebdou ( $\text{Ba/Al} > 60$ ) in the KW Horizons.

Ba abundance is commonly used as a paleoproductivity marker even if the interpretation is not always straight forward because barite can be dissolved in case of intense sulphate-reduction (McManus et al., 1998). In that case, Ba can be released to pore waters, migrate with them, and then re-precipitate when less reducing conditions are met. Thus barite migration fronts may form (e.g., McManus et al., 1998). In the present case, the redox proxies indicate that depositional conditions were probably not very reducing (except for the LKW at Bou-Ounebdou). Consequently, Ba distribution must not have been deeply altered by diagenetical remobilization.

The distribution of dissolved Ni and Cu in the ocean appears to be related to settling organic debris, since Ni, and Cu behave as micronutrients (Calvert and Pedersen, 1993; Algeo and Maynard, 2004). These elements are readily adsorbed onto organic particles settling through the water column. So, decaying OM easily forms organo-metal complexes that can be incorporated to the sediment (Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2004c). Thus, these elements are usually trapped with organic particles and are incorporated into iron sulphides during diagenesis. Consequently, they are preserved in the sediment even in case of complete OM remineralization as well as in the case of marked thermal evolution (Mongenot et al., 1996). Thus, Ni, and Cu may serve as indicators of organic inputs (Tribovillard et al., 2000, 2004c).

### 3.3.4 Summary

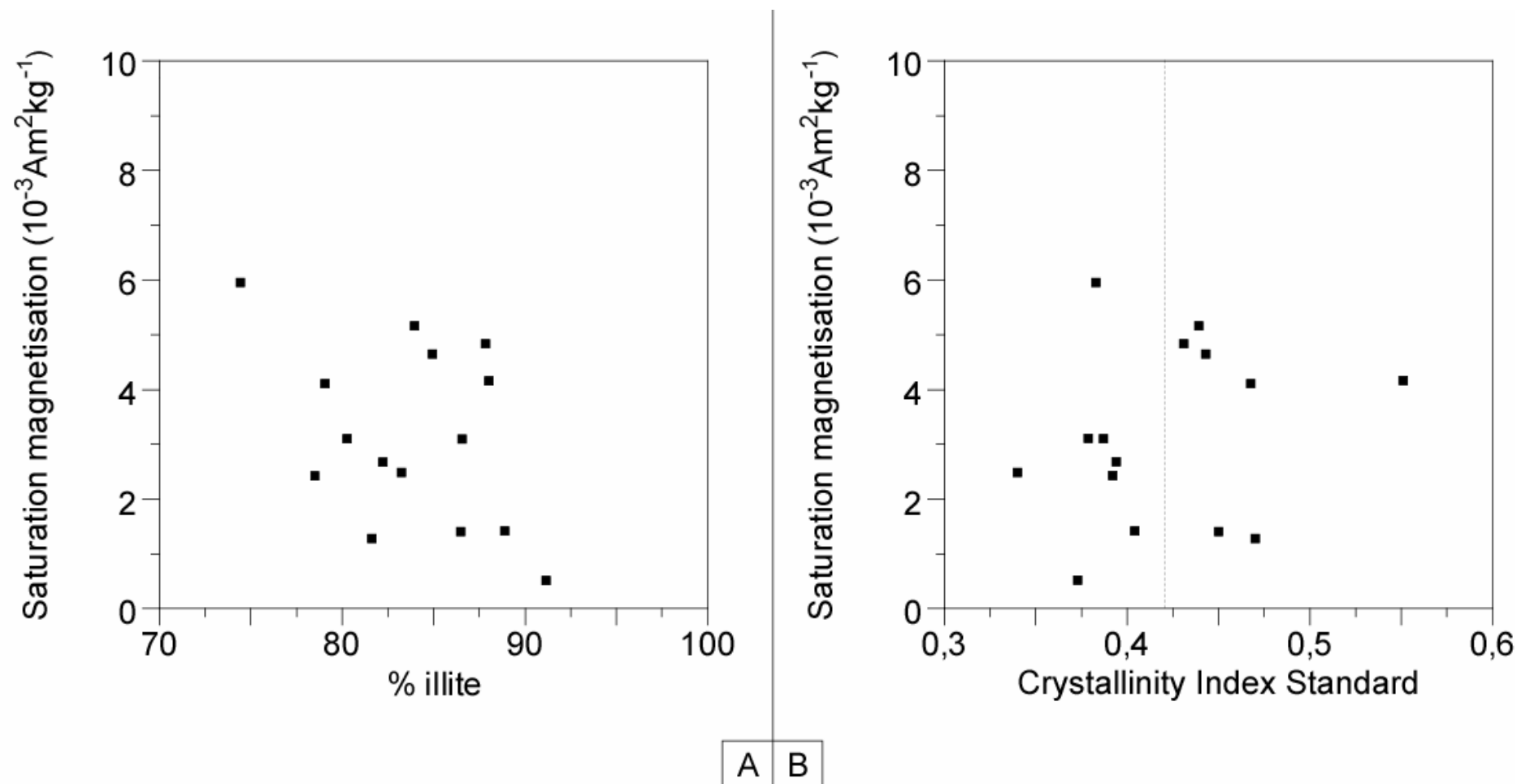
The distribution of the geochemical data during the Late Devonian suggest that (1) the KW horizons coincide presumably with two periods of relative decline of detrital influx, marked by a decrease of Ti and Si concentration; (2) the moderate and limited increase of U, Mo and V, as well as Ba, Cu and Ni concentrations are indicators of periods of dysoxic to anoxic conditions and enhanced productivity, that probably cause an increase of OM deposition.

## 4 DISCUSSION

### *4.1 Detrital input versus carbonate production in the Frasnian-Famennian times in central Morocco*

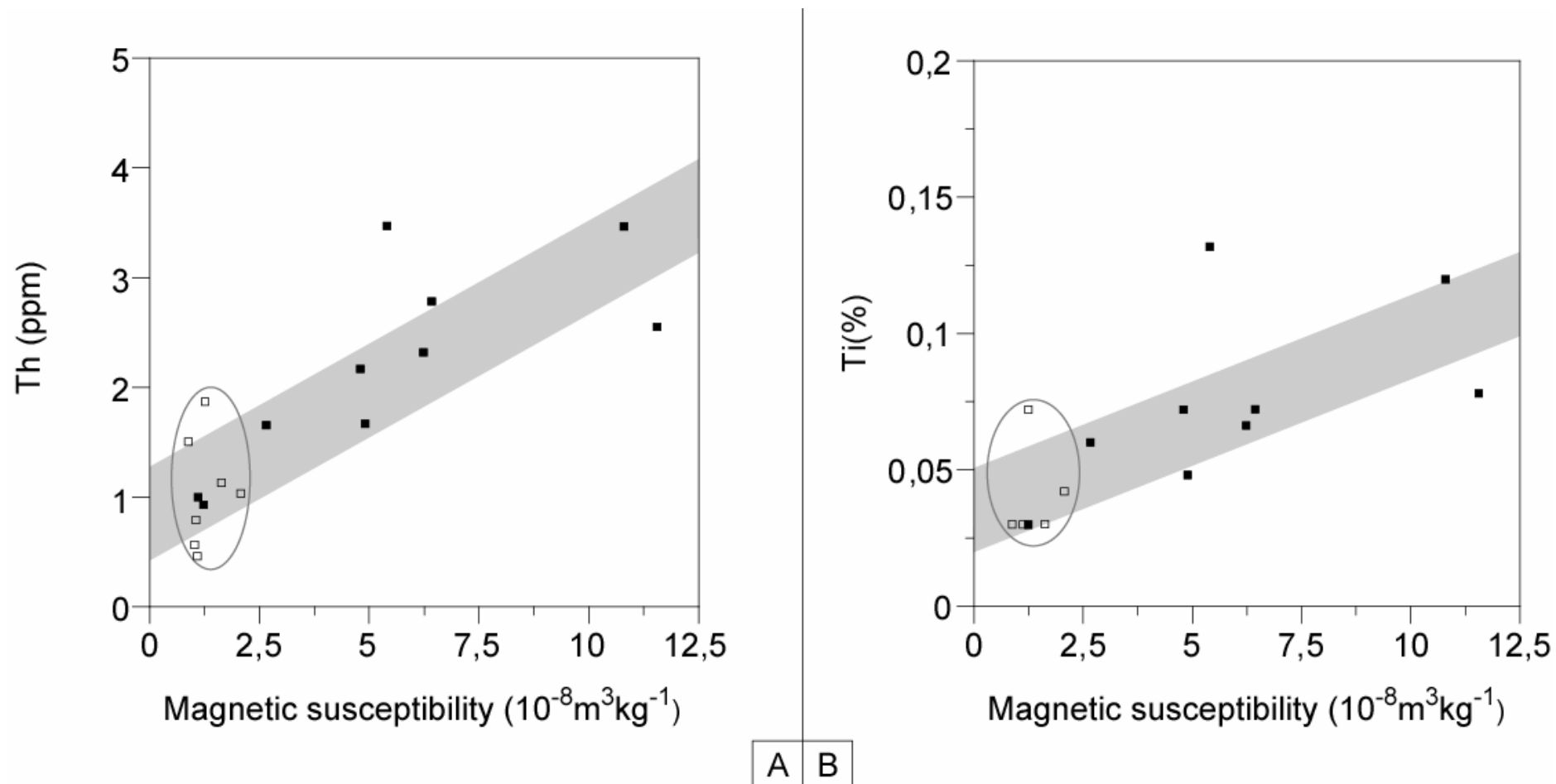
As previously mentioned, the MS can provide a very good indicator of detrital input in ancient sedimentary rocks if not strongly altered by diagenetic or weathering processes (e.g. Ellwood *et al.*, 2000). The magnetic signal in the Bou-Ounebdou section has been shown to be disturbed by weathering and goethite formation and can not be considered to decipher detrital supply variations. By contrast, the Anajdam section display magnetite and clays as the main minerals controlling the MS and is thus potentially adequate for relating the detrital input evolution through F-F time. The possible impact of diagenesis on the magnetic signal still remains to be discussed. As shown by clay mineralogical assemblages, the two sections have been affected by a pronounced diagenesis. In such conditions, the transformation of clays of smectite type into illite has been suggested to induce the formation of authigenic magnetite that can potentially overprint or at least alter the primary detrital magnetic signal (e.g. Katz *et al.*, 2000; Zegers *et al.*, 2003). As shown by hysteresis data from Anajdam, that cluster below the line established by Channell & McCabe (1994) for diagenetically-induced remagnetized limestones (**Figure 6C**), the primary depositional ferromagnetic signal is likely to have not been completely overprinted by diagenetic processes. Furthermore, the magnetization at saturation  $M_s$ , that provides a first-order quantitative estimate of the magnetite concentration, do not correlate neither with the illite crystallinity index standard nor with the illite percentage (**Figure 10 A and B**).

A rather negative correlation can be roughly observed between  $M_s$  and the illite percentage thus showing that the diagenetically-induced illitisation is not accompanied by an increase in the magnetite concentration. On the other hand, early diagenetic reductive dissolution of magnetite in the organic matter-bearing black KW carbonate levels (e.g. Machel, 1995; Robinson *et al.*, 2000; Tribovillard *et al.*, 2002; Tribovillard *et al.*, 2004c), can not be proposed as an efficient process in the alteration of the primary magnetic signal because the high field slope correction is strongly diamagnetic (**Figure 6C**) and thus do not record any affects of authigenic paramagnetic pyrite.



**Figure 10.** Hysteresis parameters plotted against clay parameters for selected samples from Anajdam and Bou-Ounebdou. Saturation magnetization ( $M_s$ ) vs. CIS (A). Saturation magnetization ( $M_s$ ) vs. % of illite (B).



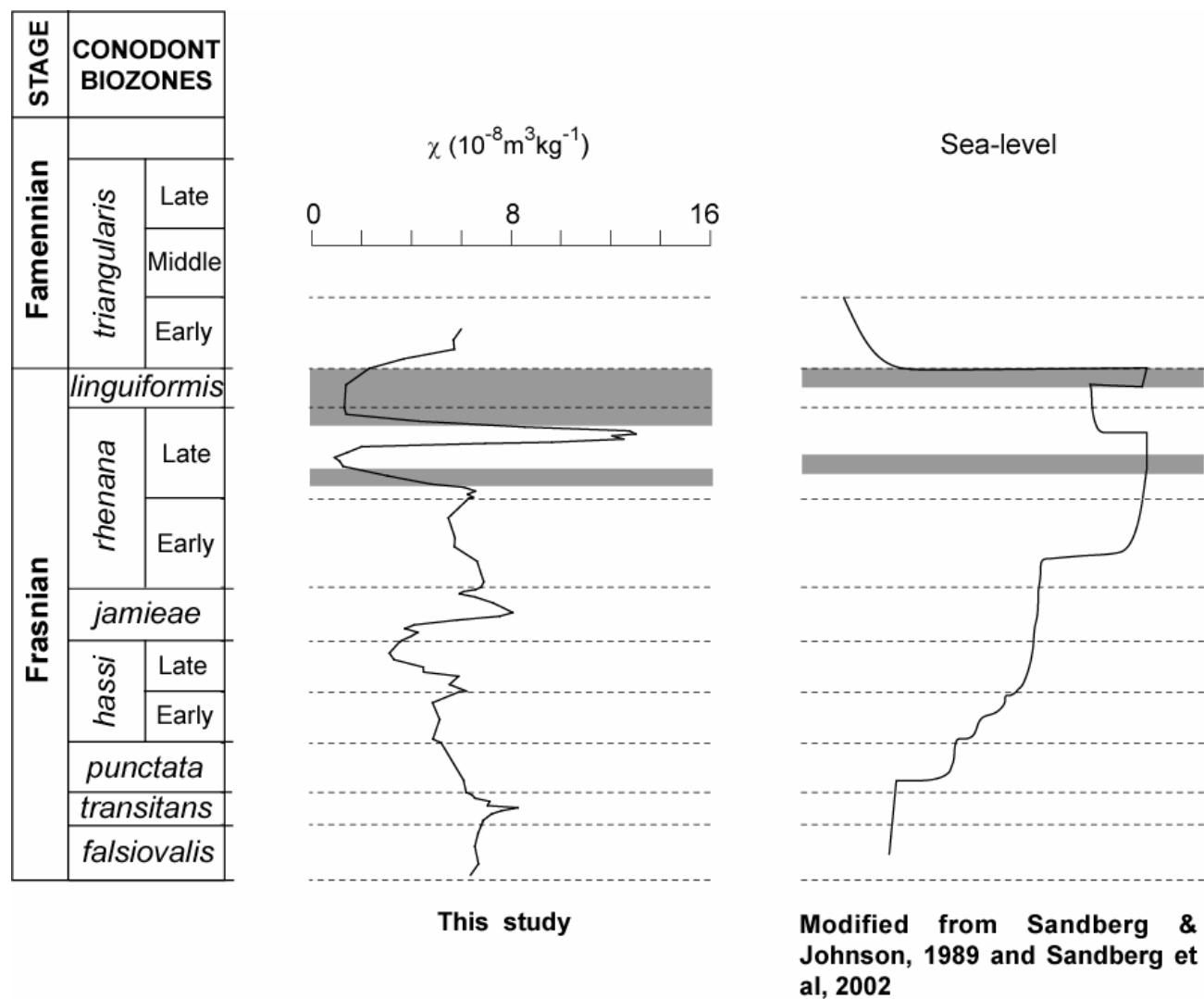


**Figure 11.** Chemical element concentrations plotted against low-field mass susceptibility ( $\chi$ ) for selected samples from Anajdam. Th (ppm) vs.  $\chi$  (A) and Ti (%) vs.  $\chi$  (B).

Such a poor control of diagenetic processes upon the magnetic signal is definitively attested by the correlation of Ti and Th contents ( $R^2 = 0,47$  and  $0,66$ , respectively), that are classically considered to be detrital indicators independent of diagenetically-induced remobilisation, with the MS from the Anajdam section (**Figure 11 A and B**). These whole data thus demonstrate that, although submitted to significant burial, the MS signal can be confidently used as an indicator of the detrital input evolution in the Anajdam section.

The long-term decrease of the MS observed during most of Frasnian times can thus be interpreted as a general diminution of the detrital input in the Azrou-Kenifra basin through Frasnian times. This evolution can be traced up to the Late Frasnian KW levels that display the lowest  $\chi$  values, in relation with a minimum detrital input and an enhanced carbonate productivity, as shown by the maximum intensity of the diamagnetic contribution. This is also confirmed by the vertical distribution of Ti/Al and Si/Al ratios related to clastic input (**Figure 8**). The F-F boundary represents a significant break in this long-term evolution with a significant increase of the MS thus suggesting a noticeable increase of the basinal detrital supply. It is worth to note that these variations can be paralleled to the global sea-level fluctuations as established by Sandberg *et al.* (2002) and indicating a general Frasnian sea-level rise, a Late Frasnian highstand and a F-F boundary sea-level fall (**Figure 12**).

In a more general perspective, the MS data from Anajdam are consistent with previous results from other zones of the northern Gondwana margin such as Coumiac (Montagne Noire, S France) but also from domains of the southern Laurussian margin (e.g. Steinbruch Schmidt in the Rhenish Massif, Germany or Sinsin in the Ardennes, Belgium) (Devleeschouwer, 1999; Averbuch *et al.*, 2005). The mechanisms controlling the first-order observed MS variations have thus to be found in relatively large-scale processes affecting at least the Gondwanian and Laurussian margins. Climatic-induced sea-level fluctuations and resultant variations in the erosional regimes on land are the most likely driving factors of large scale detrital supply evolution. Global climatic warming during Frasnian times with maximum temperatures in Late Frasnian (Kellwasser events) and global cooling at the F-F boundary are thus the more convincing parameters to account for the observed variations as also suggested by the  $\delta^{18}O$  signatures of marine conodonts apatite (Joachimski & Buggisch, 2002; Joachimski *et al.*, 2004) and the miospore diversity evolution on continents (Streel *et al.*, 2000).



**Figure 12.** Diagram showing long-term variations of magnetic susceptibility signal obtained from the Anajdam section and late Devonian sea-level curve (modified from Sandberg *et al.*, 2002).

## 4.2 Marine bottom-water redox-conditions and primary productivity evolution

As mentioned in the “Results” section, the black limestones of the KW horizons show noticeable variations for nearly all trace element ratios compared to the underlying and overlying limestone beds. Broadly, redox-sensitive elements as well as redox indexes show enrichments in the LKW horizon in Bou-Ounebdou and in the UKW horizon in Anajdam (**Figure 8**). Molybdenum is interpreted to be enriched in the presence of sulphides (Helz *et al.*, 1996; Adelson *et al.*, 2001; Zheng *et al.*, 2001; Vorlicek *et al.*, 2002; Lyons *et al.*, 2003; Algeo & Maynard, 2004; Rimmer *et al.*, 2004; Tribovillard *et al.*, 2004b). The marked Mo enrichment observed in the LKW of the Bou-Ounebdou section advocates for sulphidic conditions, whereas all the other parts of the two sections studied indicate dysoxic-anoxic conditions (no Mo-enrichment but relative enrichment in U and V for the KW horizons).

The depletion in O<sub>2</sub> is confirmed by the stratigraphical variations of reliable palaeo-oxygenation indexes such as V/Cr, V/(V+Ni), U/Th, Ni/Co (**Figure 9 A-D**). In this study, we adopt thresholds proposed by Jones & Manning (1994) and by Hatch & Leventhal (1992). Oxidic to dysoxic transition corresponds to ratios of 0.46 for V/(V+Ni), 0.75 for U/Th, 5 for Ni/Co and 2 for V/Cr. The transition from dysoxic to anoxic water column conditions occurs at a V/(V+Ni) ratio of 0.6, a U/Th ratio of 1.25, a Ni/Co ratio of 7 and a V/Cr ratio of 4. For each of the indices used, values indicate anoxic to dysoxic conditions for the two KW horizons. The observed enrichments in redox-sensitive trace elements confirm that the oxic-anoxic interface was located at a shallower depth in the sediment during the deposition of the KW horizons, perhaps even in the water column for the LKW at Bou-Ounebdou. However, the intensity of O<sub>2</sub> depletion is interpreted differently from one ratio to the other (**Figure 9 A-D**). According to V/Cr and V/(V+Ni) ratios, Late Frasnian conditions were broadly dysoxic to anoxic in platform settings, whereas oxygen depletion would be only limited to the KW horizons according to U/Th and Ni/Co. The consistency of the chemical data thus clearly indicates two pulses of oxygen depletion in the middle part of the *rhenana* Zone and in the *linguiformis* Zone, i.e., within the two KW horizons.

Primary productivity tracers such as Ba/Al and OM-related elemental ratios, such as Ni/Al and Cu/Al display a consistent slight increase through the KW levels. A similar trend is also observed in the carbonate production as shown both by the CaCO<sub>3</sub> content and the optimal diamagnetic contribution to the magnetic signal. Trends similar to those observed for the

Moroccan sections have been found in the time-equivalent formations of Aeketal (Harz, Germany), along the southern Laurussian outer shelf (Riquier *et al.*, 2005). Compared to geochemical results obtained for deeper sections like La Serre (Montagne Noire, France; Tribouillard *et al.*, 2004b), the Moroccan sections display a relatively low enrichment in Ba. According to Bishop (1988), precipitation of barite is favoured in microenvironments, where OM decays from surface water to seafloor. Therefore, barite may not be enriched in shallow highly productive environment, whereas it is enhanced in deeper sites with similar productivity. The relatively poor record of primary productivity in outer shelves can thus be explained by local conditions. In shallow water settings, even if conditions become eutrophic, favouring the onset of O<sub>2</sub>-deprived conditions, generally intense sea-water mixing does not allow a good preservation of OM. Organic elements are remineralized before reaching the water/sediment interface. The observed enrichments in productivity indicators are coeval with two positive excursions of the carbon isotopic signal ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = +3 \text{ ‰ V-PDB}$ ), recorded in Bou-Ounebdou and in many other F-F sections for inorganic carbon (Joachimski *et al.*, 2002). These positive shifts in  $\delta^{13}\text{C}$  are explained by an increase in the global scale organic carbon burial rate in the Late Frasnian seas (Joachimski *et al.*, 2001, 2002; Murphy *et al.*, 2000a, b). In shelf settings such as the Moroccan sections, the resultant depletion in marine bottom-water oxygenation and associated OM preservation were moderate due to a probably efficient platform ventilation.

### ***4.3 The proposed depositional reconstruction***

In marine environments, the biological productivity is mainly controlled by the availability of N and P (plus possibly Fe). These bio-limiting nutrients may be delivered by several sources. The enhanced nutrient availability, recorded in the KW horizons, may be triggered either by the continental weathering that releases nutrients to the seas (e.g. Francois *et al.*, 1993; Joachimski *et al.*, 2002; Godderis & Joachimski, 2004; Averbuch *et al.*, 2005) or by marine recycling (upwelling, stratification disruptions, P recycling induced by anoxia) (Halas *et al.*, 1992; Becker & House, 1994; Ingall & Jahnke, 1997; Racki, 1998; Murphy *et al.*, 2000a, b; Yudina *et al.*, 2002). Intensification of upwelling can be caused by changes in water circulation and by wind-stress, in response to climatic or sea-level variations.

Recently, Ingall & Jahnke (1997) and Murphy *et al.* (2000a, b) proposed that the release in marine environments of the bio-limiting nutrient P may result from the onset of O<sub>2</sub>-depleted bottom waters. Reducing conditions could facilitate regeneration of P from OM

during carbon remineralization. Upon release, episodic water mixing would have brought nutrient-rich bottom waters up into the photic zone, establishing fertile conditions and stimulating temporarily phytoplankton productivity. The transfer of dissolved P from anoxic bottom water to ocean surface creates a positive feedback loop between high surface productivity, anoxia and P regeneration in bottom water (Ingall and Jahnke, 1997). However, such a nutrient-cycling model requires a high initial nutrient level coupled to stable anoxic conditions in bottom water. Such conditions may be favoured by physically restricted circulations (confined or silled bassins). We propose that the uplift of the internal zones of the Moroccan Meseta during the Late Devonian times (e.g. Piqué *et al.*, 1993; Bouabdelli & Piqué, 1996) provided long-term nutrient supply for the organic productivity increase in the M'riert area. The input of terrestrially derived nutrients may have been also enhanced by the acceleration of the chemical weathering triggered by the development of rooted vascular plants (Algeo *et al.*, 1995). At a larger scale, the incipient collision between Laurussia and Gondwana is suggested to have played a major role in the fertilization of the epicontinental seas during the Late Frasnian and in increasing their confinement by reducing the marine communications between Paleotethys and Panthalassa (Tribovillard *et al.*, 2004a; Averbuch *et al.*, 2005).

In our scheme, the Late Frasnian events would record two superimposed processes. A long-term tendency would be the increased supply of nutrient to the seas, released by the elevated weathering rates linked to the uplift of the Eovariscan orogeny. This enhanced fertility, coupled with restricted marine circulations, would have caused the development of anoxia in bottom waters, thus creating the nutrient regeneration loop evoked above. Superimposed to this trend, two short-term sea-level rises would have allowed the impingement of O<sub>2</sub>-depleted conditions onto platforms, corresponding to the deposition of the two KW horizons.

## CONCLUSION

In this study, along-section rock magnetic measurements (magnetic susceptibility and hysteresis), combined with clay mineral and geochemical analyses allow to constrain the environmental features of two F-F sections from Central Morocco (Anajdam and Bou-Ounebdou). Although both sections were affected by a pronounced diagenesis (limit of anchizonal conditions), we demonstrate that the magnetic susceptibility represents a semi-quantitative proxy for detrital supply variations. Thus, it can be considered as an indicator of the combined effects of climatically or geodynamically-driven sea-level fluctuations and erosional regime changes. The magnetic signal in the Anajdam section is better defined than that in Bou-Ounebdou, owing to increasing weathering intensity in the latter and transformation of high susceptibility magnetite into low susceptibility goethite. The Anajdam section unravels a Frasnian long-term decrease of the basinal detrital input that parallels a general sea-level rise with a major highstand in the Late Frasnian KW-type levels. The KW horizons display the lowest values of magnetic susceptibility and magnetisation at saturation, in relation with a minimum detrital input and a major carbonate productivity, as shown by the maximum diamagnetic contribution to the magnetic signal. The high marine primary productivity in the Late-Frasnian Central Moroccan basin is attested by an increase of the Ba/Al ratio in the KW levels of both sections. Reliable redox indicators such as V/Cr or U/Th furthermore evidence the general dysoxic conditions prevailing in marine bottom-waters at that time. On top of the KW-type levels, the F-F boundary in central Morocco is marked by a major break in the sedimentation with some depositional hiatuses associated with a pronounced sea-level fall (Lazreq, 1999; Chakiri, 2002) and a consistent increase of detrital input as indicated by the magnetic signal. Comparisons with other sections worldwide suggest that these variations are climatically driven and related to a significant global cooling event. The latter is subsequent to a Late Frasnian period of particularly increased organic carbon burial (e.g. Joachimski *et al.*, 2002) that could have produced an important drawdown in the atmospheric CO<sub>2</sub> content, thus strongly reducing greenhouse effects (e.g. Godderis & Joachimski, 2004; Averbuch *et al.*, 2005).

The Late Frasnian increase in nutrient concentrations could result from enhanced transfer from the continents to the seas. The uplift of the incipient Acadian-Eovariscan belt would have increased weathering of the relief, thus releasing an enhanced flux of nutrients, leading to stimulated productivity in marine environments (Averbuch *et al.*, 2005). The colli-

sional process is also suggested to have increased basin confinement in the margins of continents, thus contributing to marine bottom water anoxia. The initial nutrient supply could have been reinforced by anoxia-induced P release, possibly accompanied with upwelling and/or episodic stagnation disruptions. The increased productivity would have led to O<sub>2</sub>-poor conditions in basinal environments. The O<sub>2</sub>-depleted conditions could have impinged up on platform settings during short-term sea-level highstand: the KW horizons.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

This study has been financially supported by the Eclipse program of the C.N.R.S.-I.N.S.U. (leader: O. Averbuch) and is a contribution of the UMR PBDS 8110. We greatly thank C. Kissel for providing access to the Micromag equipment at the Palaeomagnetic Laboratory in LSCE (Gif sur Yvette), J. Morel for the ICP analyses and M. Frere, P. Recourt and D. Malengros for assistance with X-ray analysis. A. Herbosch, I. Berra and C. Crônier are acknowledged for their participation to the sampling field-trip in Central Morocco. We also thank Michael Joachimski, Grzegorz Racki and Walter Dean for scientific discussions at earlier stages of this study.





## **CHAPITRE IV.**

**Les horizons Kellwasser (Frasnien terminal)**

**dans les montagnes du Harz (Allemagne):**

**Deux périodes d'appauvrissement en oxygène**

**résultant de mécanismes contrastés**



## RESUME

Dans les montagnes du Harz (Allemagne), trois coupes datant du Dévonien terminal, Aeketal, Hühnertal et Kellwassertal, ont été étudiées pour l'analyse des concentrations des éléments traces et majeurs. Les données de géochimie inorganique ont été utilisées afin de déterminer les conditions environnementales, qui ont causé la formation des deux horizons Kellwasser, au cours du Frasnien terminal, dans des environnements de hauts-fonds marins. De faibles valeurs des rapports Ti/Al et Zr/Al et de légers enrichissements en éléments traces (Ba, Cu, Ni), liés aux nutriments et à la matière organique, suggèrent que les deux horizons Kellwasser se seraient formés durant deux périodes d'apport minimal en éléments détritiques mais de hausse de la productivité primaire. Les enrichissements en U, V et Mo dans les deux horizons Kellwasser, ainsi que les valeurs d'indices redox, tels que U/Th, V/Cr, Ni/Co, indiquent des conditions dysoxiques à anoxiques dans les eaux de fonds, qui prévalaient au cours du Frasnien terminal. Sous des conditions appauvries en oxygène, les phénomènes, liés à la diagenèse réductive, ont causé la précipitation de sulfures de fer, tels que la pyrite, qui sont observés au microscope électronique à balayage. Cependant, les variations de la concentration des éléments majeurs et traces ne sont pas semblables dans les deux horizons Kellwasser, en particulier, concernant les marqueurs de conditions réductrices. L'horizon Kellwasser semble être plus appauvri en O<sub>2</sub> que l'horizon Kellwasser supérieur.

Sur la base de ces résultats, nous proposons que les deux horizons Kellwasser n'ont pas été causés par des phénomènes identiques. L'horizon Kellwasser inférieur résulte d'une hausse de la productivité primaire, favorisée par une charge plus importante en éléments nutritifs, provenant des continents. Ce phénomène provoquerait la mise en place de conditions anoxiques, enregistrée dans les environnements de plates-formes ennoyées. Contrairement à l'horizon Kellwasser inférieur, l'horizon Kellwasser supérieur se serait formé suite à la mise en place de conditions anoxiques dans les parties les plus profondes des océans, du fait d'épisodes de stratification des eaux durant des périodes d'enneigement maximum. Les eaux appauvries en O<sub>2</sub> ont pu se répandre dans les eaux moins profondes, au cours du pulse transgressif enregistré dans la zone à *linguiformis*. Les nutriments auraient été rejetés à partir de l'altération de la matière organique sous des conditions réductrices, puis amenés dans la zone photique au cours d'épisodes de mélanges des eaux.



**The Late Frasnian Kellwasser horizons  
of the Harz Mountains (Germany):  
two oxygen-deficient periods  
resulting from contrasting mechanisms**

Laurent Riquier <sup>a,\*</sup>, Nicolas Tribouvillard <sup>a</sup>,

Olivier Averbuch <sup>a</sup>, Xavier Devleeschouwer <sup>b</sup>, Armelle Riboulleau <sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires, CNRS UMR 8110 & FR 1818, Université Lille 1, bâtiment SN5, F-59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France*

<sup>b</sup> *Royal Belgian Institute of Natural Sciences, Dpt VII: Geological Survey of Belgium, Rue Jenner 13, B-1000 Brussels, Belgium*

\* Corresponding author

Fax: + 33 (0)3 20 43 49 10

E-mail address: [Laurent.Riquier@ed.univ-lille1.fr](mailto:Laurent.Riquier@ed.univ-lille1.fr) (L. Riquier)

# ABSTRACT

In the Harz Mountains (Germany), three Late Devonian sections, Aeketal, Hühnertal and Kellwassertal, were analyzed for major- and trace-element concentration. The inorganic geochemical data were used to determine the environmental conditions, which caused the deposition of the two Late Frasnian black Kellwasser horizons in a submarine-rise environment. Low Ti/Al and Zr/Al values and slight enrichment of nutrient- and organic matter-related trace elements (e.g., Ba, Cu, Ni) suggest that the Kellwasser horizons were deposited during two periods of minimum detrital input but elevated primary production. Enrichments of U, V, Mo in both black Kellwasser horizons and values of redox indices, including U/Th, V/Cr, Ni/Co, indicate anoxic to dysoxic bottom water conditions prevailed during the Late Frasnian times. Under oxygen-depleted conditions, reductive diagenesis caused precipitation of iron sulphides, such as pyrite, that are observed with SEM. However, variations of major and trace element concentrations are not similar in the two Kellwasser horizons, particularly concerning redox markers. The Lower Kellwasser horizon seems to be more O<sub>2</sub>-depleted than the Upper Kellwasser horizon.

On the basis of these results, we propose that the two Kellwasser horizons are not caused by identical phenomena. The Lower Kellwasser horizon results from high primary productivity, enhanced by land-derived nutrient-loading and which triggered the anoxic conditions recorded in drowned platform setting. In contrast, the Upper Kellwasser horizon results from the onset of anoxic bottom water in the deepest part of the ocean, due to episodic water stratification during maximum Frasnian flooding. Oxygen-depleted water may have impinged shallower environment during the *linguiformis* transgressive pulse. Nutrients would have been released from organic matter decay under reducing conditions and brought up to the photic zone during episodic water mixing.

Keyword: Late Frasnian, Kellwasser Horizons, Harz Mountains, trace metals, anoxia, productivity, pyrite

# INTRODUCTION

The well-known Late Frasnian Kellwasser (KW) horizons are two black, bituminous decimetre-thick sequences relatively rich in carbonate (shale-limestone facies) (Buggisch and Clausen, 1972; Schindler, 1990; Buggisch, 1991; Walliser, 1996). They are well exposed in the Harz Mountains area (Germany), where they were first described in 1850 by Roemer. They are frequently interpreted as resulting from episodes of increased organic-matter (OM) preservation and burial (e.g., Buggisch, 1991; Joachimski et al., 1994, 2002). Coeval with the Frasnian-Famennian (F-F) mass extinction event (Sepkoski, 1986; Copper, 1986; McGhee, 1989, 1996; Hallam and Wignall, 1997; House, 2002), these black horizons have also been observed in numerous shelfal- to basinal settings in North America, Europe, North Africa and South China (e.g., Feist, 1985; Wendt and Belka, 1991; Lazreq, 1992, 1999; Ettensohn, 1998; Yudina et al., 2002; Chen et al., 2005).

To explain the coeval occurrence of black facies and a decrease of biodiversity, several causes have been proposed (Joachimski and Buggisch, 1993, 2002; Algeo et al., 1995; Racki, 1998; Caplan and Bustin, 1999; Murphy et al., 2000a). The formation of black sedimentary facies is commonly thought to be mainly controlled by oxygen ( $O_2$ ) level in bottom water and nutrient concentration in surface water. They may result from either (1) improved preservation of organic matter (OM) due to the onset of anoxic water column (preservation model of Demaison and Moore, 1980), or (2) increased marine production, induced by enhanced inputs of nutrients (productivity model of Pedersen and Calvert, 1990); the nutrients may be either delivered with the terrestrial run-off or recycled in situ (e.g., by up-welling or anoxia-induced benthic regeneration of P; see Ingall and Jahnke, 1997; Murphy et al., 2000a). According to the model considered, anoxic conditions are either a consequence or a cause of enrichment in OM. In the last decades, it has been documented that other factors, such as the clastic influx of terrigenous elements, linked to sea-level fluctuations and/or climatic conditions, or oceanic circulation, may also influence the formation of these peculiar facies (Arthur and Sageman, 1994, 2004; Murphy et al., 2000a, 2000b; Joachimski et al., 2002, 2004; Tribouillard et al., 2004b; Averbuch et al., 2005; Riquier et al., 2005).

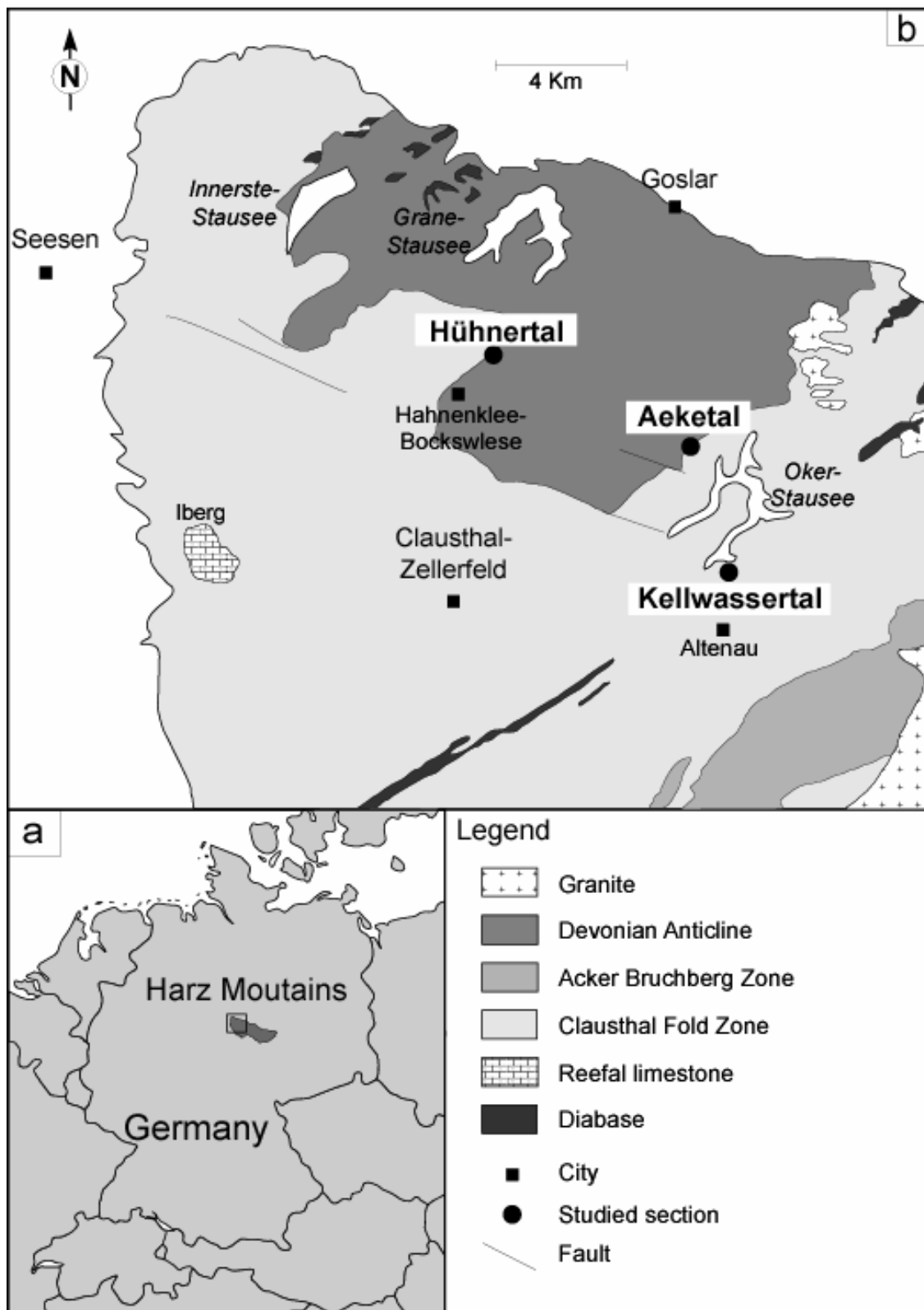
In this paper, we present the results obtained for three sections of the Harz Mountains area, exposing the two KW horizons, based on inorganic geochemistry. Elemental concentrations (major and trace elements) have been measured in order to evaluate the fluctuations of bottom-water  $O_2$  level, sea-surface primary productivity and detrital inputs in the marine envi-



ronments at the F-F boundary along the south Laurussian margin. These data have been completed by scanning electron microscopy (SEM) observations on polished thin sections that particularly focused on the morphologies and sizes of iron sulphide minerals. The implications of these results for the formation of the KW horizons will be considered at both local and global scales to assess (1) the possible consequences of early diagenetic perturbations on the depositional record, and (2) possible models concerning the extensive development of black facies during Late Devonian times.

## 1 GEOLOGICAL BACKGROUND

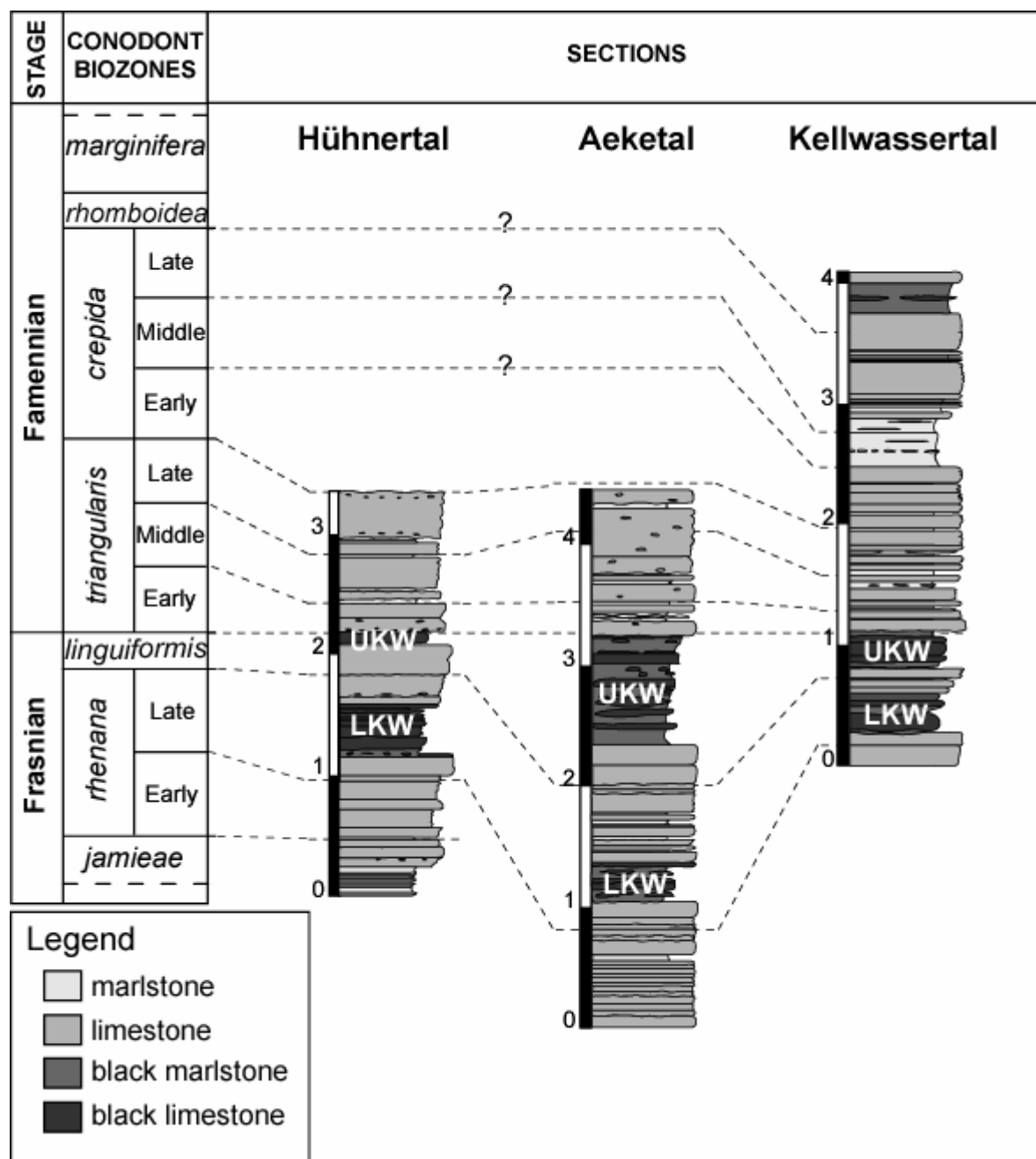
The Harz Mountains are some of the main outcropping Palaeozoic massifs of northern Germany. They form part of the Rheno-Hercynian fold Belt of the German Variscides. This foreland belt evolved from a rifted passive continental margin during the Early Devonian to an orogenic belt in Upper Carboniferous times (e.g., Franke, 2000). During the Late Devonian, the Harz Mountains were located along the southern border of the Laurussian continent, close to the equator (around 15°S according to recent paleogeographical reconstructions, Golonka et al, 1994; Scotese, 1997; Averbuch et al, 2005). Sedimentation occurred on the gently subsiding northern passive margin of the Lizard-Rhenohercynian Ocean (e.g., Franke, 2000) and is, thus, poorly influenced by the tectonics of the Eovariscan mountain belt under incipient uplift, some few thousand of kilometres south of the area under study. The studied three sections, Aeketal, Hühnertal and Kellwassertal, are located in the Upper Harz, i.e., the north-western part of the Harz Mountains (Schindler, 1990) (**Figure 1a**). The Upper Harz area is mainly composed of three units (**Figure 1b**). The Devonian Anticline consists of Devonian limestones, sandstones and clay schists. The Clausthal Fold Zone is mainly composed of Early Carboniferous graywackes, siliceous schists and clay schists. Lastly, the Acker Bruchberg Zone contains Late Devonian siliceous schists and graywackes and Early Carboniferous quartzites (Gabriel et al., 1997). The Aeketal and Hühnertal sections belong to the Devonian Anticline, whereas the Kellwassertal section belongs to the Claustal Fold Zone. In more detail, the Aeketal and Kellwassertal sections are respectively situated about 10 km and 2 km north of the town of Altenau, whereas the Hühnertal section is situated 1.5 km north-east of the town of Hahnenklee (**Figure 1b**).



**Figure 1.** Location of the studied area (a), and geological sketch of the sampling area in the Harz Mountains (modified from Alberti and Walliser, 1977; Schindler, 1990) (b)

The lithologic and faunal characteristics of the Aeketal, Hühnertal and Kellwassertal sections were described in detail by Schindler (1990, 1993), Feist and Schindler (1994). The sampled interval records condensed carbonate sedimentation from the Middle Frasnian *jamieae* conodont zone to the Early Famennian Late *crepida* zone (**Figure 2**), but we mainly focus our attention on the time interval from the Early *rhenana* zone to the Late *triangularis* zone.

The Late Devonian sequence is about 3.5 to 4.5 m thick and exposes a succession of cephalopod limestone beds, with intercalated calcareous shale levels (**Figure 2**). The carbonate content mainly ranges from 60 to 100% for the Hühnertal and Aeketal sections. In the Kellwassertal section, the fluctuations of the carbonate content are more important (5 to 100%) and many marlstone beds are present. The three sections present two black laminated horizons, corresponding to the Lower Kellwasser (LKW) and the Upper Kellwasser (UKW) horizons, develop at the base of the Late *rhenana* and in the Late *linguiformis* zones, respectively. The KW horizons may consist of either pure black limestones with the highest %CaCO<sub>3</sub> contents, as observed for the LKW horizon in Aeketal and the UKW horizon in Hühnertal, or lenticular lenses of black limestones, alternating with black marls, as observed in the LKW horizon in Kellwassertal and the UKW horizon in Aeketal. The LKW horizon is about 40 cm-thick in each section. The thickness of the UKW horizon varies according to the considered section. It is about 20 cm-thick and consists of one single layer in Hühnertal, but reaches 90 cm in the Aeketal section. The three sections are thought to correspond to a submarine-rise setting in a pelagic realm, because of the diversified faunas, such as trilobites, ostracods, echinoderms and ammonoids observed in the sedimentary beds. The Hühnertal section is thought to represent the shallowest environment (Schindler, 1990).



**Figure 2.** Lithology, conodont biozonation (from Schindler, 1990) and biostratigraphical correlations between the studied three sections. Scale in meters

## 2 METHODS

### 2.1 *Inorganic geochemical analyses*

All samples were analyzed for carbonate content, using a Bernard Calcimeter (acid digestion). Relative error is about 2%. Major- and trace-element analyses were performed on selected samples using ICP-AES and ICP-MS, respectively, at the spectrochemical laboratory of the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux of the Centre National de la Recherche Scientifique (Vandœuvre-les-Nancy, France).

From the three sections, a total of 51 samples were prepared by fusion with  $\text{LiBO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  dissolution. Precision and accuracy were both found to be better than 1% (mean 0.5%) for major-minor elements, 5% for Cr, Pb, U, V and Zn, and 10% for Ba, Co, Cu, Mo, and Ni as checked by international standards and analysis of replicate samples, respectively.

The trace metal data are reported here as metal/aluminium ratios in order to eliminate the dilution effect of the biogenic phase (calcium carbonate and OM) and to compare different environmental settings with regard to variations in trace-element contents (Brumsack, 1989; Arthur et al., 1990; Calvert and Pedersen, 1993). Higher element/Al ratios will indicate synsedimentary additions, if a constant composition of the background is assumed. Variations of the Al content in relation with diagenetic formation of clay minerals is unlikely, because in the present study, Al is positively correlated with Ti ( $r = 0.99$ ) (Table 1) that is not incorporated during authigenic clay-mineral formation (Pratt et al., 1986), indicating that Al is a reliable detrital proxy.

### 2.2 *Rock-Eval Pyrolysis*

Rock-Eval parameters, such as total organic carbon (TOC) content, Hydrogen Index (HI) and  $T_{\text{max}}$  (Espitalié et al., 1986), were determined using a Delsi Oil Show Analyser at the Earth Science Department of Paris VI-Pierre et Marie Curie University

### 2.3 *SEM analyses*

Six samples from the KW Horizons were studied in polished thin sections using an FEI Quanta 200 environmental scanning electron microscope (SEM), operated at low vacuum (about 0.70 torr and 20.0 kV). The SEM is coupled to an energy-dispersive x-ray spectrometer (EDS) (XFlash 3001), allowing elemental analysis.

## 3 RESULTS

### 3.1 Geochemistry

According to several authors (e.g., Brumsack, 1989; Werne et al., 2002; Sageman et al., 2003; Algeo et Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2005, submitted, and references herein), the sedimentary geochemical signal records the influence of three types of fractions: (1) a detrital fraction derived from terrigenous (fluvial, eolian, volcanogenic) sources, the main proxies of which are Ti, Zr, Th, Cr, (2) a biogenic fraction, composed of carbonate, silica or OM, the main proxies of which are Ba, Ni, Cu and (3) an authigenic fraction, mainly composed of sulfides and insoluble oxyhydroxides, the main proxies of which are Mo, V, U.

To determine the origin of the elements studied here (clastic or biogenic supply, authigenic enrichment), the major and trace element abundances were cross-correlated with Al abundance, used here as a proxy for the land-derived alumino-silicate fraction of the sediments (**Table 1**).

From the  $r$  values, it clearly appears that (1) Si, Fe, Mg, Na, K, Ti, Ba, Cr, Ni, V, Th and Zr are strongly correlated with Al ( $0.90 < r < 0.99$ ), (2) Co, Cu Pb, Zn are moderately correlated with Al ( $r < 0.90$ ), (3) Mn, Mo and U are poorly to not correlated with Al ( $r < 0.75$ ), and (4) Ca and Sr are anti-correlated with Al ( $r > 0.85$ ) (**Table 1**). Consequently, most of the major elements (Si, Mg, Na, K and Ti) and some minor/trace elements (Zr, Th and Cr) have a siliclastic origin and their fluctuations can be related to variations of the detrital influx. Moreover, the anti-correlation existing between Ca and most of major and minor elements (except Sr) can be interpreted as dilution of geochemical signal by carbonate production. It can also be noted that, in the present study, elements reputed as sensitive to redox and/or organic parameters show a relatively strong influence by the clastic supply and globally low authigenic enrichments. This point will be discussed more thoroughly below.

The stratigraphic distribution of some selected elements (Al-normalized) is illustrated in Figure 3. Broadly speaking, and consistently with the fact that most elements are strongly tied to Al abundance, the distribution of element/Al ratios are rather uniform, but some variations are visible for the KW horizons. In all sections, the stratigraphic profiles of all the redox-sensitive trace elements (Mn, U, Mo and V) and paleoproductivity tracers (Ba, Cu, Ni) exhibit moderate to high enrichments in both KW horizons, relative to the other parts of the sections, where the samples have element/Al ratios at or near average shale values (**Figure 3**).

**Table 1**

Correlation-coefficients (r) between Al and selected major and minor elements with p-values  
(p) = 0,001

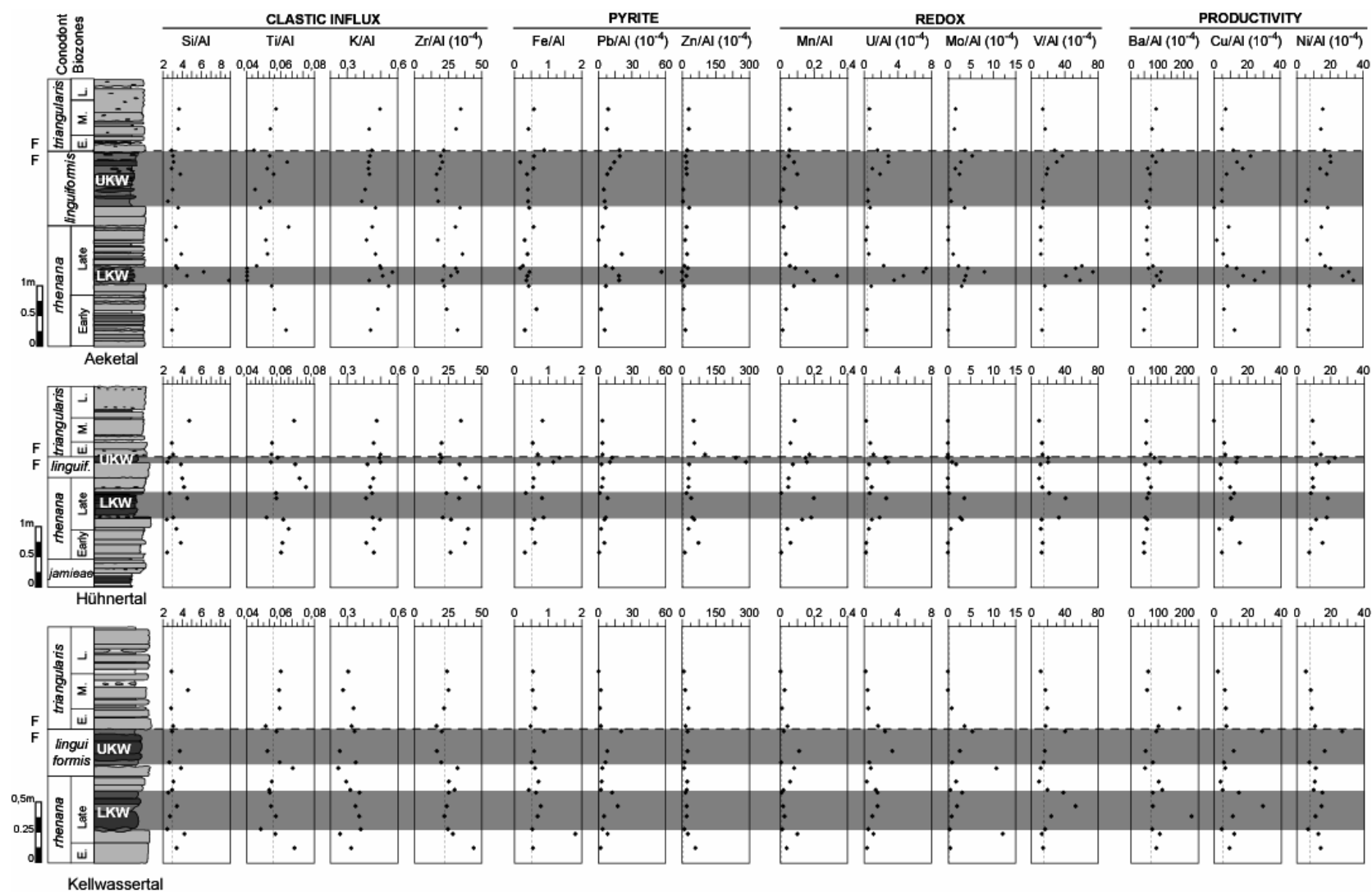
	Al (%)		
	<b>Aeketal</b> (n= 21)	<b>Hühnertal</b> (n=15)	<b>Kellwassertal</b> (n=16)
<b><u>Major elements (%)</u></b>			
Si	0.99	0.99	0.99
Fe	0.96	0.99	0.96
Mn	0.06	0.47	0.06
Mg	0.97	0.90	0.91
Ca	0.99	0.99	0.99
Na	0.96	0.87	0.98
K	0.99	0.99	0.99
Ti	0.99	0.99	0.99
<b><u>Minor elements (ppm)</u></b>			
Ba	0.99	0.98	0.80
Co	0.95	0.74	0.61
Cr	0.99	0.99	0.99
Cu	0.64	0.85	0.54
Mo	0.52	0.11	0.38
Ni	0.96	0.99	0.78
Pb	0.56	0.79	0.59
Sr	0.59	0.89	0.79
Th	0.99	0.99	0.99
U	0.52	0.72	0.61
V	0.96	0.94	0.73
Zn	0.84	0.48	0.73
Zr	0.97	0.98	0.98

These higher concentrations are particularly well expressed within the LKW horizon of the Aeketal section, where the highest values are recorded. Concerning the lateral variations of elemental concentrations, it is noteworthy that the redox-sensitive metal/Al ratios in the KW horizons of Hühnertal are twice as low as those of the KW horizons of Aeketal. The Kellwassertal section shows intermediate values comparing to the other two sections. The other major and trace elements have less contrasting fluctuations during the Late Frasnian-Early Famennian times. Ti and Zr are two markers of the detrital fraction of sediments ( $r = 0.99$  with Al). In the studied three sections, they show rather uniform stratigraphic distributions with the lowest values corresponding to the two KW horizons (**Figure 3**). This phenomenon is more accentuated in the Hühnertal and Aeketal sections. Among the detrital proxies, Si is the only major element that shows a well-marked positive peak within the LKW horizon in Aeketal. Iron shows slightly higher Fe/Al values in the KW horizons. Potassium shows similar behaviour.

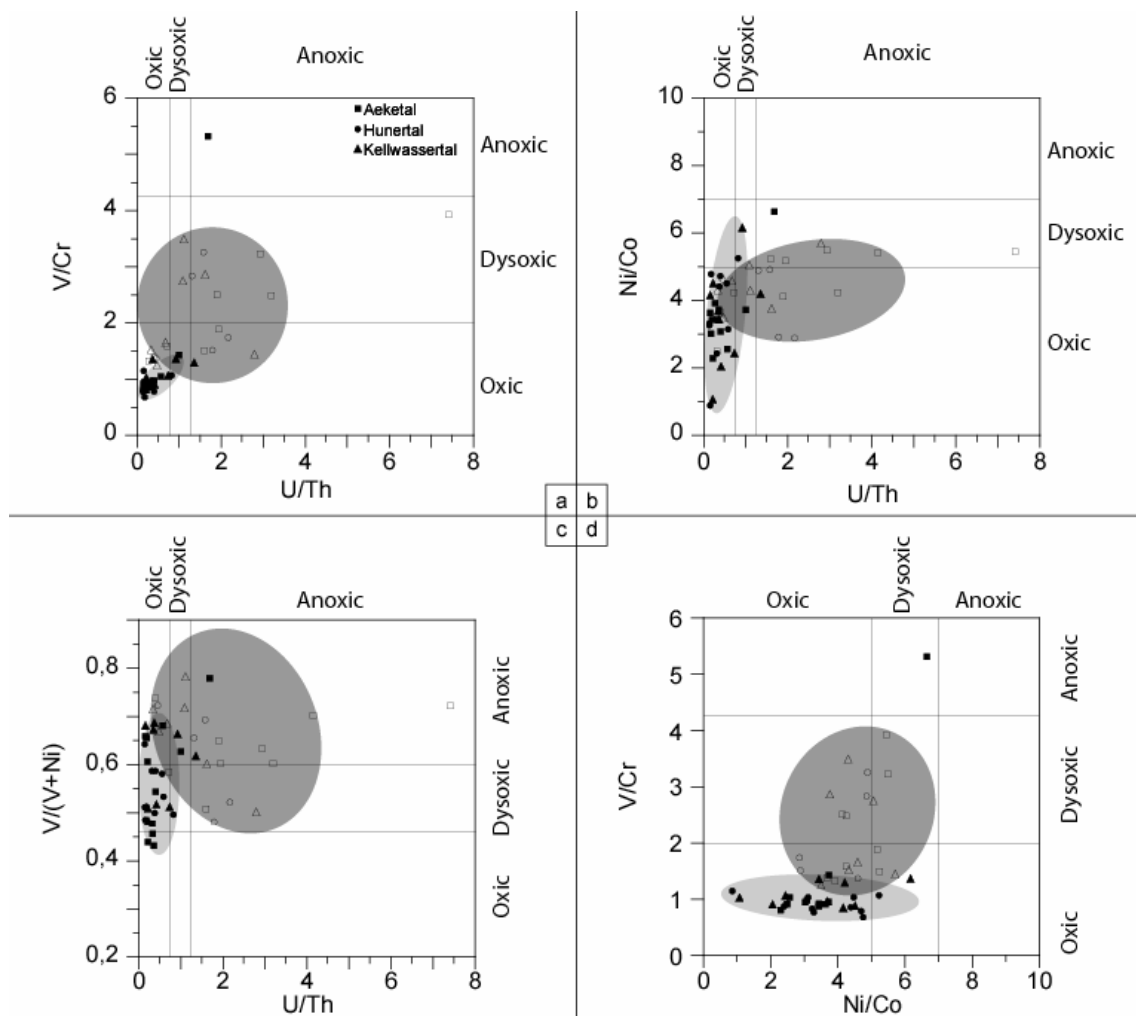
To summarize, in the three sections, the geochemical composition of the rocks is strongly influenced by the detrital supply, but some elements shows more or less marked enrichment or depletion in the KW horizons (depleted in Ti and Zr, enriched in redox and productivity proxies).

In addition to element/Al ratios, some redox indices (U/Th, V/Cr, Ni/Co, and  $V/(V+Ni)$ ) have been calculated and reported as cross-plots in Figure 4. In the recent literature (Hatch and Leventhal, 1992; Jones and Manning, 1994), these geochemical indices have been used to derive information on the paleo-oxygen level of the depositional environments. For all four indices, the highest values are recorded within the two KW horizons. Nevertheless, the contrast between the samples from the KW horizons and those from the rest of the section varies according to the considered indices. In each section, the samples of the KW horizons have values of the V/Cr and U/Th ratios above 1.25, whereas the non-KW horizons have values of V/Cr and U/Th that rarely exceed 1 and 0.6, respectively. For the  $V/(V+Ni)$  and Ni/Co ratios, the distinction is not as clear. Nevertheless, most of the samples of the KW horizons are characterized by  $V/(V+Ni) > 0.60$  and  $Ni/Co > 4$ .





**Figure 3.** Normalized metal concentrations in the Aeketal, Hünertal and Kellwassertal sections. Dashed lines indicates the metal/Al concentration ratios for average shales (Wedepohl, 1971, 1991). Major element/Al ratios are given as weight-ratios and trace element/Al ratios as weight-ratios multiplied by  $10^4$ . The two shaded bands correspond to the KW horizons.



**Figure 4.** Crossplot of redox indices. V/Cr vs. U/Th (a), Ni/Co vs. U/Th (b), V/(V+Ni) vs. U/Th (c) and V/Cr vs. Ni/Co (d). Ranges for V/Cr, U/Th and Ni/Co are from Jones and Manning (1994); ranges for V/(V+Ni) are from Hatch and Leventhal (1992). Open symbols: Kellwasser horizons.

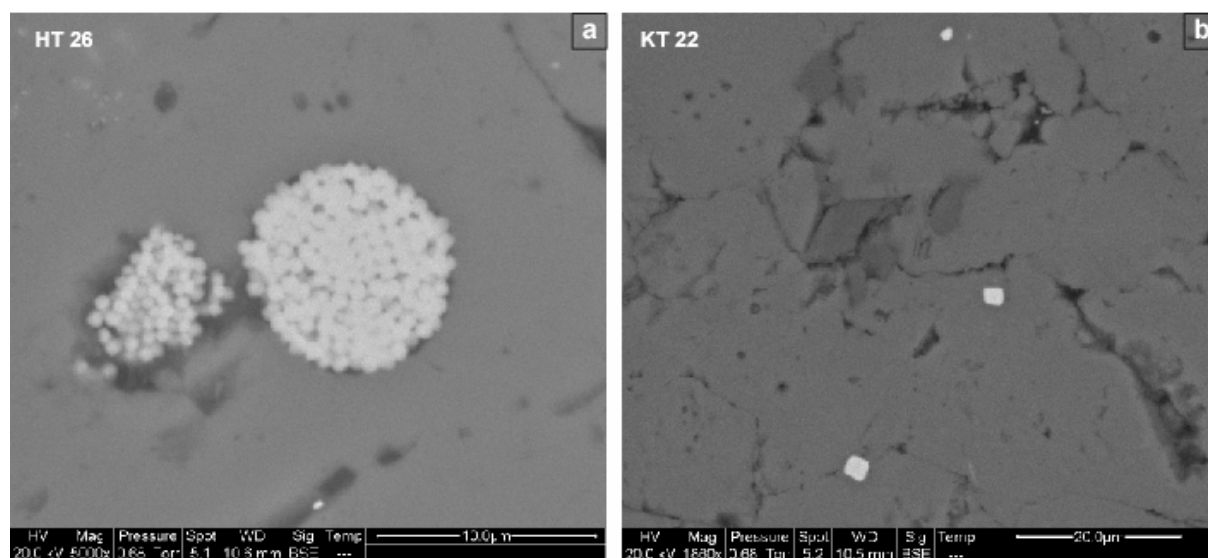
### 3.2 Rock Eval data

The Rock Eval parameters indicate that the TOC is ranging between 0 and 2%, most values being below 0.5%. Consequently, the other parameters,  $T_{\max}$  and HI, can not be used confidently. The few samples with TOC above detection value show very high  $T_{\max}$  values ( $T_{\max} > 460^{\circ}\text{C}$ ), indicating that OM is largely over-mature. The over maturation is ascribed to regional tectonic history (thrusting or heat flow), and must be held responsible for the quasi-total OM destruction. However, according to Mongenot et al. (1996), the element content is not markedly affected in sedimentary rocks with strong over maturation. Thus, the geochemical message must have been preserved.

### 3.3 SEM-EDS results

SEM observations coupled to EDS microprobe analyses on polished thin sections reveal that framboidal and, more rarely sub-automorphous, pyrite minerals are the most significant iron-bearing phases in the KW horizons, with the exception of the samples from the UKW horizons of Aeketal and Kellwassertal. The sizes of framboidal and sub-automorphous pyrites are variable. In each section, the framboidal pyrites are larger than the sub-automorphous pyrites: framboidal pyrites ranging from 2 to 15  $\mu\text{m}$  and most of them being around 8  $\mu\text{m}$ , whereas the sub-automorphous specimens range from 1 to 7  $\mu\text{m}$ , with an average value of 4  $\mu\text{m}$  (**Figure 5a-b**). Comparatively, detrital iron oxides (very likely magnetite) are only scarce.

The major point to be noticed is that the framboidal grains are generally zoned with a much brighter core in backscattered electron images. EDS elemental cartography shows that the core is rich in Fe and S whereas the rim displays Fe and O as major compounds (not shown), thus showing that primary pyrite grains are partially oxidized into an iron oxide phase, very likely hematite. Some framboids are completely transformed into iron oxide. Oxidized pyrites have been systematically observed in the KW specimens from Kellwassertal and Aeketal. Some unaltered framboidal pyrite grains have only been evidenced in Hühnertal where the framboidal assemblages are slightly different from the other two sections.



**Figure 5.** Backscattered electron micrograph for pyrite framboid arranged in cluster from the LKW horizon of Hühnertal (sample HT 26) (a) and overview of sub-automorphous pyrite in the overall context of the sediment matrix from the UKW horizon of Kellwassertal (sample KT 22) (b).

## 4 INTERPRETATION

### 4.1 *Clastic inputs*

In the studied three sections, the good correlations of Si, K, Ti, Zr, Fe, Cr vs. Al ( $r > 0.95$ ) (**Table 1**), and the rather uniform stratigraphic distribution of K/Al and Fe/Al and, to a lesser degree Si/Al, suggest a rather homogeneous nature for the detrital supply. However, the Ti/Al and Zr/Al ratios show the lowest values for both KW horizons. Ti and Zr are frequently enriched in the presence of accessory minerals, such as ilmenite, rutile, zircon and augite that are usually associated with the coarser-grained part of fine-grained siliciclastic sediments (Brumsack, 1986, 1989; Calvert et al., 1996; Caplan et Bustin, 1999). The relatively low abundance of Ti and Zr in the KW horizons could thus indicate a decrease in the grain size of the land-derived supply. This grain size decrease could accompany the sea-level rise frequently suggested for the two KW horizons (Girard and Feist, 1997; Sandberg et al., 2002; Godderis and Joachimski et al., 2004).

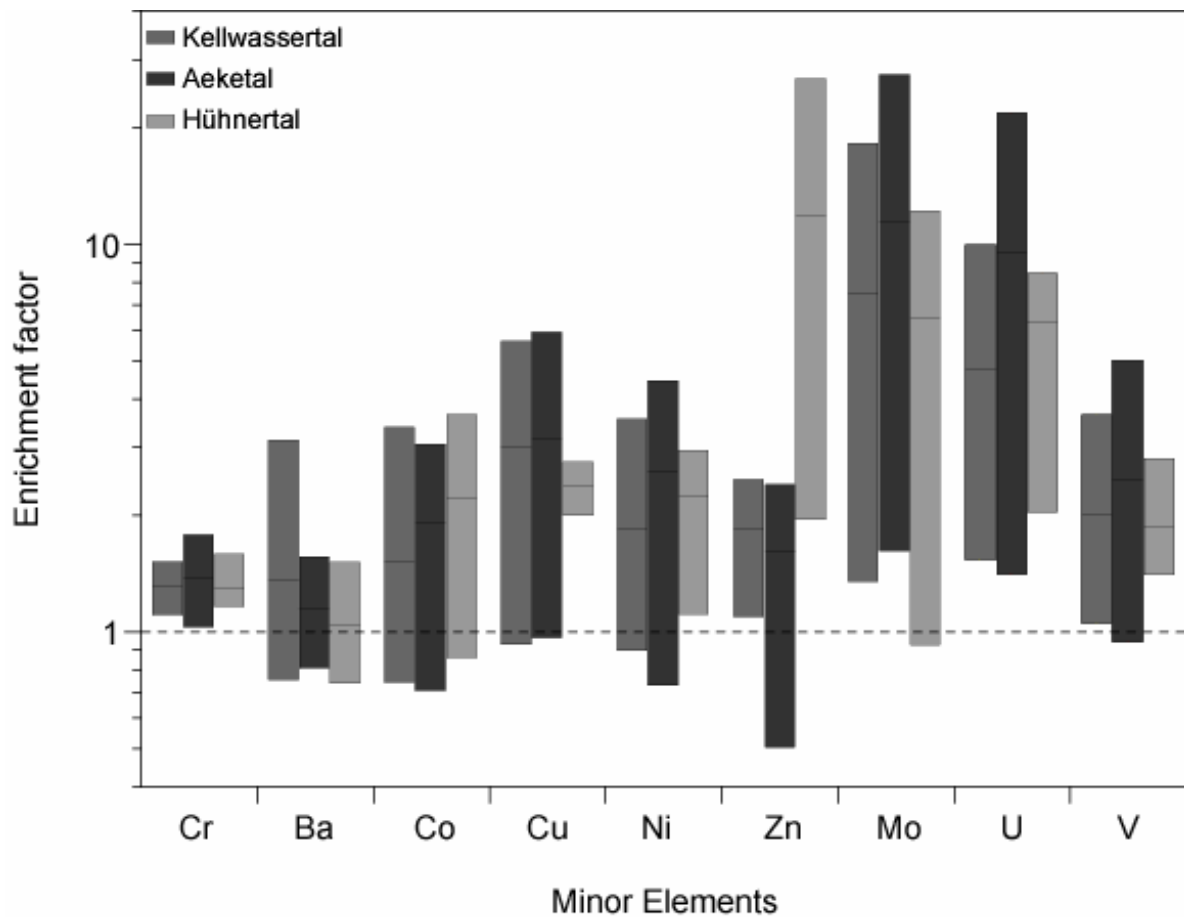
Alternatively, Ti and Zr are also two elements frequently referred to as tracers of airborne or eolian detrital supplies (Rachold and Brumsack, 2001). Their relative low abundance could reflect a decrease of eolian supply during the deposition of the KW horizons. This second interpretation is plausible but it demands more hypotheses about the sources of eolian dust, the dominant-wind patterns, and the location of high-pressure cells that one is unable to discuss with the present knowledge about global circulations during the Late Devonian.

The Si/Al ratio shows relatively low values in the KW horizons of the Hühnertal and Kellwassertal sections. This is consistent with both hypotheses: decreased grain size of the detrital supply, including quartz grains, or decrease in the airborne quartz silt abundance (e.g., Tribovillard et al., 2005). However, this Si/Al decrease is not observed in the Aeketal section. In contrast, a strong Si/Al increase is marked for the LKW horizon of the Aeketal section. In that case, the increased presence of SiO<sub>2</sub> could be explained by an increase of biogenic SiO<sub>2</sub> (silica-secreting organisms) (Racki, 1999; see discussion below about the increase in productivity).

## 4.2 Redox conditions

For each section, the KW horizons are enriched in Mo, U, V, Cu, Cr, and Ni. These elements can be fixed in high amounts in sediments under reducing conditions (Brumsack, 1986, 1989; Hatch and Leventhal, 1992; Calvert and Pedersen, 1993; Lipinski et al., 2003; Algeo and Maynard, 2004; Meyers et al., 2005; Tribovillard et al., 2005, submitted). They may either be precipitated as autonomous sulphides (Co, Zn, Pb), coprecipitated with iron sulphides (V, Ni), or bound to organic matter (V, Mo, Ni and U). Among the studied trace metals, V, U, and Mo are reputed as redox-sensitive markers (Crusius et al., 1996; Helz et al., 1996; Dean et al., 1997; Zheng et al., 2000; Adelson et al., 2001; Lyons et al., 2003; Algeo et al., 2004, Cruse and Lyons, 2004; Rimmer, 2004; Rimmer et al., 2004; Tribovillard et al., 2004a, 2004b, 2005; Algeo and Lyons, in press.). In all three sections, Mo, U and V are the most enriched elements in the KW horizons compared to the average shales values (Fig. 6). The enrichment of Mo, U and V within the black horizons indicates that sediments and possibly bottom water were likely depleted in O<sub>2</sub> at the time of deposition of the KW horizons. Among these three redox-sensitive elements, enrichment of Mo within the KW horizons is the highest (**Figure 6**), suggesting the possible presence of dissolved sulphide close to the sediment-water interface or even in the bottom waters (Lyons et al., 2003; Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2005).

To assess the degree of O<sub>2</sub> deficiency (oxic, dysoxic, anoxic or euxinic conditions) in each section, some redox indices, such as U/Th, V/Cr, Ni/Co and V/(V + Ni), were used. The highest values are found within the KW horizons and the lowest values within the “no-KW levels” (**Figure 4**). For the U/Th and V/Cr ratios, contrasting values are observed between the samples from the KW horizons and the rest of the sections. Based on the threshold values published by Hatch and Leventhal (1992) and Jones and Manning (1994) (**Table 2**), all redox indices indicate oxic conditions during the deposition of the strata overlying and underlying the KW horizons in all three sections. Nevertheless, for the KW horizons, the degree of oxygen deficiency varies according to the considered indices. The values of U/Th ratio indicate anoxic conditions, whereas the V/Cr and Ni/Co ratio indicate predominantly oxic to dysoxic conditions for both dark-coloured intervals. The V/(V+Ni) ratio does not clearly separate the two KW horizons from the rest of the formations, but dysoxic to anoxic conditions are suggested for all sequences.



**Figure 6.** Comparison of enrichment factor of some trace metals for the studied three sections. Range of values and average value are reported for each section. The enrichment factor for any element (e),  $EF_{(e)}$ , is equal to  $(e/Al)_{sample}/(e/Al)_{shale}$ .

**Table 2**

Summary of correlations between trace element ratio values and redox zones (bottom-water oxygen levels from Tyson and Pearson, 1991)

	Oxic zone (8.0-2.0 mlO <sub>2</sub> /l)	Dysoxic zone (2.0-0.2 mlO <sub>2</sub> /l)	Anoxic zone (0.0 mlO <sub>2</sub> /l)
U/Th <sup>a</sup>	<0.75	0.75-1.25	>1.25
V/Cr <sup>a</sup>	<2.00	2.00-4.25	>4.25
Ni/Co <sup>a</sup>	<5.00	5.00-7.00	>7.00
V/V+Ni <sup>b</sup>	<0.46	0.46-0.60	0.54-0.82

a Jones and Manning, 1994

b Hatch and Leventhal, 1992

According to Jones and Manning (1994), the variations of U/Th ratios are thought to be the most reliable proxies to assess the degree of O<sub>2</sub> deficiency. Our geochemical data thus indicate two pulses of bottom water dysoxia to anoxia, coeval with the KW horizons in the drowned platform environments studied here.

Lastly, information concerning paleo-oxygen levels can also be deduced from the Mn/Al ratio. Manganese is frequently depleted in sediments in dysoxic to anoxic environment because manganese oxyhydroxides undergo reductive dissolution and are remobilized as soluble elements (Mn<sup>2+</sup>) (Calvert and Pedersen, 1996; Tribovillard et al., submitted). In contradiction to the above interpretation, Mn is relatively enriched in the KW horizons, notably in the Aeketal and Hühnertal sections. The Mn enrichment may be accounted for by the authigenic precipitation of manganese carbonates such as rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) or kutnahorite (Ca(Mn,Mg,Fe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Calvert and Pedersen, 1996). These minerals can form where carbonate supersaturation is reached in presence of solubilized Mn<sup>2+</sup> ions in pore waters. These minerals are thought to form close to the sediment-water interface, in marine anoxic sediments, overlain by oxic bottom waters (Calvert and Pedersen, 1996). In the Aeketal and Hühnertal sections, the KW horizons mainly correspond to pure limestone units, most of samples have CaCO<sub>3</sub> content higher than 90%. Good to moderate correlations between Mn/Al and Ca/Al are obtained ( $0.69 < r < 0.94$ ), confirming that Mn could be potentially fixed in carbonate phases.

To summarize, in the drowned platform environments studied here, the two KW horizons correspond to sediments deposited in reducing environments, as indicated by the trace-metal parameters. However, the simultaneous enrichment in redox-sensitive, sulphide-forming elements, and Mn indicate that the sediments must have been reducing and that the redox chemocline (i.e., the boundary between oxidizing and reducing conditions) must have resided within the sediments or, at most, at the sediment-water interface. The chemocline can not have risen durably into the water column, because no such Mn enrichment could have been recorded. Thus, in agreement with Murphy et al. (2000a, 2000b) and Racki et al. (2002), our observations are incompatible with a permanently-stratified basin model.

### 4.3 *Pyrite framboid size*

Our results point out a slight Fe enrichment in the KW horizons unrelated to Al or Ti abundance. Such enrichment may be caused by the presence of syngenetic pyrite (e.g., Werne et al., 2002; Lyons et al., 2003; and references herein). Sedimentary pyrite forms as a consequence of bacterially mediated sulfate-reduction reactions generating sulfide ions ( $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ ) that combine with reactive iron (Berner, 1970, 1984). Several pathways are possible for sedimentary pyrite formation, but, most frequently, pyrite forms via a metastable "FeS" precursor. The transformation of FeS to  $\text{FeS}_2$  needs the reaction of FeS with intermediate sulfur species such as  $\text{S}^0$  and  $\text{S}_x^{2-}$  and has been documented in the laboratory (Rickard, 1975; Schoonen and Barnes, 1991a, 1991b; Wilkin and Barnes 1996)

The oxidized intermediate S species may be produced by  $\text{H}_2\text{S}$  oxidation near the redox boundary by oxidants such as  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeOOH}$  (Middelburg; 1991; Suits and Arthur, 2000; Schippers and Jørgensen, 2001). In natural environments, the intervention of oxidized intermediate S species appears to be fundamental, and is consistent with the observation that for many environments, the majority of pyrite forms early, near the redox boundary, either in the water column (in euxinic settings) or within the sediments (Goldhaber and Kaplan, 1974; Calvert and Karlin, 1991; Middelburg, 1991; Canfield et al., 1992; Lyons, 1997; Raiswell and Canfield, 1998; Hurtgen et al., 1999; Wijsman et al., 2001; Lyons et al., 2003; Allen, 2003).

Recent studies of pyrite framboid diameters from a variety of modern and past environments have provided a potential tool to distinguish ancient euxinic conditions from dysoxic-anoxic (non sulfidic) conditions (Wilkin et al., 1996, 1997; Wignall and Newton, 1998; Taylor and Macquaker, 2000; Lyons et al., 2003; Wignall et al., 2005). The basic idea is that pyrite growth requires the presence of (partially) oxidized S species ( $\text{S}^0$ ) that can be found only close to the redox boundary. Thus, for anoxic sediments found beneath oxic or dysoxic bottom waters, the oxidants required for pyrite growth are supplied by diffusion from bottom waters to the sediment, bioturbation and burrow penetration into the underlying sulfate reduction zone. In a euxinic water column the only favourable place for framboid formation is within the water column, immediately beneath the redox boundary (Wilkin et al., 1996, 1997; Wignall and Newton, 1998; Wignall et al., 2005). In the water column, the pyrite particles sink to the seafloor before they reach appreciable diameters (only small euhedral crystals and small-sized framboid, i.e., a few micrometers large, can form) and no enlargement is observed after deposition (Wilkin et al., 1996, 1997; Wignall and Newton, 1998). Consequently, ac-



According to these authors, "euxinic" framboids are smaller and more constant in diameter than framboids formed within sediments underlying oxic or suboxic bottom waters.

Our SEM observations of the KW samples reveal the presence of dispersed pyrite framboids, more abundant in the Aeketal and Kellwassertal sections than in the Hühnertal section, where they are more frequently observed in clusters (**Figure 5b**). The framboid diameters fall within the 2-15  $\mu\text{m}$  range, which are rather considerable sizes. These observations indicate that pyrite growth occurred in presence of relatively abundant  $\text{S}^0$ , allowing the framboid to reach a large size. It is inferred that the paleoenvironmental conditions were not euxinic and that the redox boundary was probably lying close to sediment-water interface. The pyrite data thus confirm the interpretations derived from the geochemical data.

Lastly, the SEM-EDS analyses and observations reveal that pyrite framboids are partly oxidized, with a marked departure of S, indicating that they suffered from severe post depositional alteration. This strong oxidation is most probably attributable to tardigenic processes, in an intrusively-tectonized area. The results show the partial or total departure of S from the pyrite framboids. It may be inferred that the trace metals, usually associated with pyrite (Ni, Cu, Co, Zn, Mo, Cr) may have also been leached from iron sulfides (at least partly). Consequently, the trace metal concentrations observed here must be looked at as minimum values, probably below the original concentrations at the time of sulphide precipitations.

#### ***4.4 Productivity conditions***

Both KW horizons record increased Cu/Al and Ni/Al ratios in the three sections. These elements are usually enriched in reduced sediments (Brumsack, 1989; Calvert and Pedersen, 1993). Recent studies (Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2005) stressed on the fact that Ni and Cu are mainly brought to the sediment in associations with OM and they are retained in the sediment within sulfides (usually solid solution within pyrite) even in the case of complete OM remineralization. Thus, Ni and Cu are considered to be reliable tracers of the OM delivery to the sediment (Riboulleau et al., 2003; Tribovillard et al., 2005, submitted). Thus the positive peaks of the Ni/Al and Cu/Al ratios recorded here indicate that the KW horizons corresponded to episodes of increased OM influx, possibly recording increased productivity.

Barium is usually considered as a productivity proxy when brought to the sediment as barite (e.g., Dymond et al., 1992; McManus et al., 1998; Tribovillard et al., submitted). However, barite ( $\text{BaSO}_4$ ) may be sensitive to severe sulphate-reducing conditions (McManus et

al., 1998). In the present case, Ba shows subtle enrichments in the KW horizons. These enrichments are coeval to those of Cu and Ni (**Figure 3**). These observations suggest some increased productivity at the time of deposition of the KW horizons. However, the relatively low Ba enrichment, compared to Ni and Cu, could indicate Ba remobilization and loss after barite dissolution, as a consequence of the development of strongly reducing conditions below the sediment-water interface. This interpretation is, however, in contradiction with the Mn enrichment, indicating that oxidizing conditions were probably met close to the sediment-water interface. Consequently, the relatively low Ba concentrations are rather interpreted as resulting from moderate productivity increases. The slight increases of productivity resulted in increased delivery of OM and thus Ni and Cu. These elements could be trapped thanks to sulphide precipitation induced by the reducing conditions, the latter being partly induced by the increase OM influx. These interpretations underline the usually intertwined relationships between OM productivity and reducing conditions development. Lastly, a Si/Al peak is marked for the LKW horizon of the Aeketal section (**Figure 3**), without coeval peaks of clastic proxies (Ti and Zr). The increased Si abundance must be the echo of an increased biogenic productivity by silica-secreting organisms, consistent with the coeval enrichment in the abundance of the productivity proxies (Ni, Cu and Ba).

## 4.5 Summary

Our geochemical data indicate that the two KW horizons correspond to episodes of development of reducing conditions, but the chemocline probably remained at small distance below the sediment-water interface. We have no indications that the redox conditions were constantly reducing, we shall interpret them as dominantly reducing. The LKW event seems to be more intense than the UKW, notably in the Aeketal and Hühnertal sections. The development of reducing conditions is attributed to moderate increases in surface-water productivity during periods of detrital influx decrease, that probably reflect the transgressive nature of the KW horizons. These results from inorganic data, presented here, are in agreement with those obtained by Joachimski et al. (1994) concerning the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  isotopic signal in the studied three sections.

## 5 DISCUSSION

### 5.1 *The contrasting record of the two Late Frasnian anoxic events*

According to previous studies, mainly based on geochemical data (Bond et al., 2004, Riquier et al., 2005; Pujol et al., in correction), the onset of reducing conditions during the deposition of both black KW facies at the F-F boundary seems to be a widespread phenomena, at least in European and North African areas, on both sides of the Eovariscan Belt.

Our results about the Harz sections show that the LKW horizon coincides with the development of dysoxic-anoxic conditions. They are consistent with those of Bond et al. (2004) and Riquier et al. (2005) that demonstrate that the early Late *rhenana* anoxic event, corresponding to the LKW horizon, is strongly marked in some German sections (e.g., Steinbruch Schmidt) and Moroccan sections (e.g., Anajdam and Bou-Ounebdou), corresponding to submarine rise and platform settings, respectively. However, this anoxic event was not extended to the whole marine domain, as it is not clearly recorded in basinal environments, such as in Kowala (Poland) and La Serre (France) (Bond et al., 2004). Thus, the early Late *rhenana* anoxic event, corresponding to the LKW horizons, appears to be limited to shallower environments.

In contrast to this first Late Frasnian anoxic event, the *linguiformis* anoxic event, corresponding to the UKW horizon, is recorded in platform and submarine rise settings, as well as in basinal settings (Joachimski et al., 2002; Racki et al., 2002; Yudina et al., 2002; Bond et al., 2004; Tribovillard et al., 2004b; Riquier et al., 2005; Pujol et al., in correction). In many submarine rise and platform sections (e.g., Aeketal, Hühnertal, Bou-Ounebdou), the inorganic geochemical data seem to indicate that the UKW horizon is less enriched in redox proxies (i.e., Mo, U, V), suggesting less reducing paleoenvironments, compared to the LKW horizon. Dysoxic conditions could prevail during the deposition of the second KW horizons in the more proximal settings. In the deepest sections (e.g., La Serre, Kowala Quarry), the oxygen-depleted conditions were strongly marked and could persist up to the Early Famennian (Late *triangularis*) (Bond et al., 2004; Tribovillard et al., 2004b). According to these statements, it may be supposed that both anoxic events could have had different causes.

## ***5.2 The possible causes of the two Late Frasnian anoxic events***

Nowadays, it is widely believed the F-F boundary represents an interval of eutrophication and major anoxic events in the oceans, during a “greenhouse” type period (Murphy et al., 2000a, 2000b; Racki et al., 2002; Joachimski et al., 2002; Bond et al., 2004; Tribovillard et al., 2004b; Riquier et al., 2005). Environmental changes led to widespread accumulation of organic-rich sediments, the Lower and Upper KW horizons and episode of major biotic turnover (McGhee, 1996). According to several authors (Algeo et al., 1995; Racki, 1998; Murphy et al., 2000a, 2000b; Peterhansel and Pratt, 2001; Joachimski et al., 2002; Racki et al., 2002; Tribovillard et al., 2004b; Averbuch et al., 2005; Riquier et al., 2005), the transition from oxic to anoxic marine bottom water at the F-F boundary occurred in several sedimentary basins all over the world (North America, Europe, China, North Africa) in response to increasing productivity resulting from the Frasnian sea-level rise and corresponding increase in surface water nutrient availability. Additional processes, such as thermohaline stratification and restricted lateral circulation in deep-water settings, are generally invoked to explain the development of anoxic conditions (e.g., Cruse and Lyons, 2004; Averbuch et al., 2005).

### ***5.2.1 The influence of productivity***

Based on the geochemical indices used here, it appears that the conditions during accumulation of the both KW horizons were most likely dysoxic, with possible intermittent periods of anoxic conditions, the LKW horizons probably representing the most O<sub>2</sub>-depleted interval in shallow environments. In contrast, both KW horizons are characterized by periods of increased productivity. From these statements, it is possible to think that the two periods of higher primary production did not have the same effect on the O<sub>2</sub> level of the sediments.

For the LKW horizons, where positive peaks of redox indices and productivity markers are recorded, the “productivity” model (Pedersen and Calvert, 1990) could be applied to the drowned platform settings. High surface water productivity causes bottom water anoxia by driving benthic O<sub>2</sub> demand to exceed O<sub>2</sub> supply by water column mixing. According to the model of Algeo et al. (1995) and Joachimski et al. (2002), the primary productivity may have been induced by enhanced delivery of terrestrially derived nutrients by rivers. Basing on isotope arguments, Joachimski et al. (2002) rule out any marked influence of upwelling systems for the nutrient supply. Eutrophication would occur in more proximal environments, like platform in Germany and Morocco. The materials (sediments and nutrients) supplied by continen-

tal influx are usually deposited or consumed in nearshore environments and consequently the productivity should be limited in remote-offshore settings, far from riverine influx. This may explain why the Late *rhénana* anoxic event, corresponding to the LKW horizons, is poorly recorded in basinal setting. The low concentration of terrigenous materials in distal setting should have been enhanced by the marine transgression associated with the deposition of the LKW horizon.

For the UKW horizon, where increases of productivity are coeval with milder O<sub>2</sub>-depletion, compared to the LKW horizons, the application of the “productivity” model may be problematic. High surface water productivity did not cause the onset of truly anoxic conditions. Unlike the LKW horizon, the UKW horizon is dominantly characterized by dysoxic to oxic conditions in all three sections. So, it could be envisioned that surface water productivity was not the only triggering factor of reducing conditions in drowned platform setting. The main problem concerning the UKW horizon is that in deeper setting, such as La Serre, peaks of productivity higher than those recorded in platform environments, are recorded within the UKW horizon before the F-F boundary (Tribovillard et al., 2004b; Riquier et al., 2005). Peaks of O<sub>2</sub>-depleted conditions are also higher than those recorded in platform environments and are observed few cm above the F-F boundary. For distal and deeper parts of basinal settings, the terrestrial influence is minimal and the concentration of terrigenous nutrients should be low. The source of nutrient has to be autochthonous and, thus, likely results from nutrients released from OM decomposition under reducing conditions. Some authors (Murphy et al., 2000a; Riquier et al., 2005) proposed the onset of positive feedback between anoxia-eutrophication-OM decay, based on the model of Ingall and Jahnke (1997) to account for productivity pulses within the UKW horizon. So, unlike the Late *rhénana* anoxic event during which productivity increase, coupled with sea-level rises, was probably the main cause of reducing conditions, the *triangularis* anoxic-event productivity pulses would be one of the consequences of the onset of anoxic conditions in bottom water. Of course, nutrients released from emerged land could have been added to those recycled by OM remineralisation (Racki, 1998; Joachimski et al., 2002; Tribovillard et al., 2004b; Averbuch et al., 2005).

### 5.2.2 The influence of sea-level fluctuations

The sea-level change is considered as a major factor for the deposition of black horizons (e.g., Tyson and Pearson, 1991; Arthur and Sageman, 1994, 2004; Wignall, 1994). During periods of sea-level rise, the depocenters shift landward and the inputs of terrigenous material to deep marine environments are diminished. A decreased dilution of the sedimentary OM by the terrigenous fraction could be a possible factor triggering enhanced OM accumulation. For the last decades, it has been widely accepted that the formation of both KW horizons is linked to short-term transgressive-regressive pulses (Johnson et al., 1985; Sandberg et al., 1988, 2002; Buggisch, 1991). Deposition of both KW horizons occurred during a global Frasnian sea-level rise and corresponded to highstand periods of two punctuated transgressive phases (e.g., Johnson et al., 1985).

In Germany and other areas, representing shallow marine environments (e.g., Morocco), the UKW horizon could result from the progressive impingement of anoxic water from deeper environment onto platform settings. The rise of bottom-water anoxia from deep to shallower setting may have been favoured by the pulse of sea-level rise during the *linguiformis* zone. Anoxia would thus originate from the deep parts of the ocean. The *linguiformis* transgressive phase may have allowed the onset of water stratification in the deepest settings, causing the establishment of anoxic conditions (Tyson and Pearson, 1991). Frequent mixing in platform environments would have cycled nutrients back into sea surface, stimulating higher productivity and introducing dissolved O<sub>2</sub> into bottom water. This may explain the observed record toward less reducing conditions during the *linguiformis* anoxic event, compared to the late *rhenana* anoxic event.

In platform settings, the UKW facies ended with the beginning of a well-marked Early Famennian sea-level fall (Devleeschouwer et al., 2002; Sandberg et al., 2002); more frequent water mixing and better oxygenation caused the end of deposition of black facies, and this process affected first the more proximal settings. In deeper environments, water stagnation, density contrast, and thus anoxia, were relatively more stable. Thus, reducing conditions could prevail in the basinal environments during F-F transition and could last until early Famennian (Lethiers et al., 1998; Racki, 1998; Joachimski et al., 2001; Bond et al., 2004; Tribouvillard et al., 2004b; Riquier et al., 2005).

## CONCLUSION

Our results allow us to suggest that the formations of the KW horizons occurred during times of oxygen-depletion at or slightly below the water-sediment interface in the relatively shallow environment of present-day Harz Mountains (Germany). Some differences exist between the two black KW horizons and they can be generalized to the whole area where the two KW horizons are observed (mainly Western Europe and Morocco). In platform setting, the LKW horizon corresponds to dysoxic to anoxic conditions, whereas the UKW horizon seems to be mainly characterized by dysoxic conditions only. In basinal settings, the contrary is observed. From these statements, two kinds of processes are used to account for the two Late Frasnian black facies. The LKW horizon, corresponding to the Late *rhenana* anoxic event, and recorded in platform settings, would result from increased productivity in shallow environments, whereas basinal settings kept on with oxygenated conditions. The nutrients causing the increased productivity originated from emerged lands. The UKW horizon corresponds to the *linguiformis* anoxic event and is markedly recorded in basinal environments and, to a lesser degree, in platform environments. In basinal settings, the development of reducing conditions was more drastic with euxinic conditions rising into water column, and lasted longer than in shelfal environments. The basinal settings also recorded more intense episodes of surface-water productivity than the platforms. Thus the UKW event has mechanisms other than the LKW event. The onset of reducing conditions on the platforms may have two (complementary) causes. The first cause could be the raise of anoxic waters higher up in the water column in response to a marked sea-level rise and their impingement of platforms. The second cause could be the development of eutrophic conditions in basinal environments according to the model by Ingall and Jahnke (1997) of phosphorus regeneration under anoxic conditions (see also Murphy et al., 2000a). The eutrophication could cause the expansion of anoxic conditions in the water column, temporarily reaching and invading shelfal environments. After the contraction of the anoxic water mass, anoxia could still prevail in bottom environments but oxygenated conditions resumed on the platforms.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

This study has been funded by the Eclipse program of the C.N.R.S.-I.N.S.U. (leader: O. Averbuch) and is a contribution of the UMR PBDS 8110. We greatly thank J. Morel and L. Sevrin for the ICP analyses in CRPG (Nancy) and F. Baudin (Paris VI University) for Rock Eval analyses. We also thank M. Vandaele for the preparation of polished thin sections and P. Recourt for technical assistance for SEM analysis. Thanks are also for M. Frere, L.M. Bernard and D. Malengros (Lille 1 University) for technical assistance. We thank T. Becker and P. Königshof for their much appreciated advices.





# **COMPLEMENTS**

**Etude du magnétisme des roches  
dans les coupes du Harz :  
impact de la diagenèse précoce  
en milieu réducteur**



# INTRODUCTION

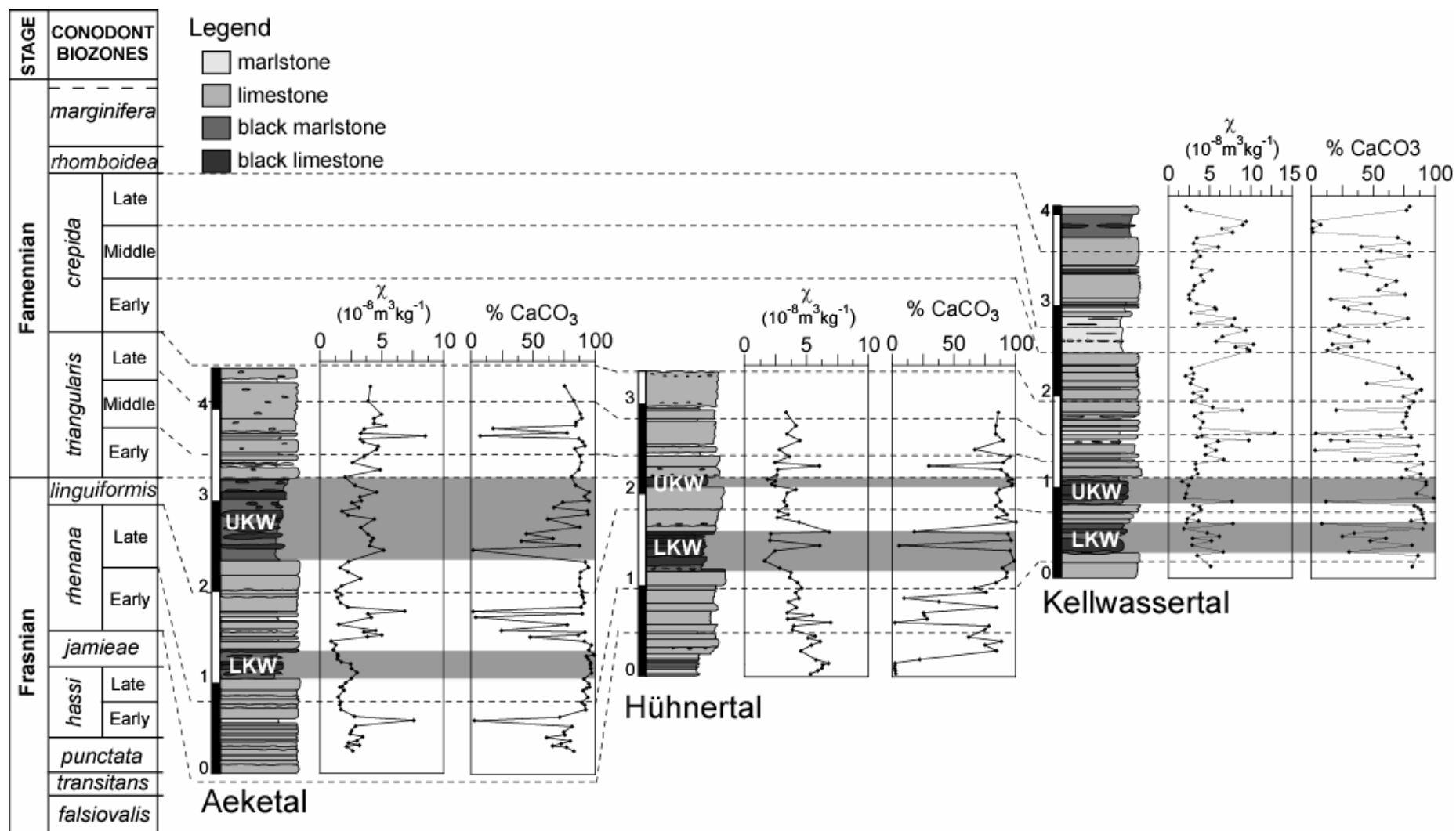
En plus de l'analyse géochimique, les trois coupes de la région du Harz ont aussi été étudiées par la méthode du magnétisme des roches. Et les résultats obtenus devaient initialement être inclus dans le manuscrit, qui précède. Cependant, afin de ne pas surcharger le manuscrit et de conserver une cohérence dans le problème traité dans celui-ci, ces données ont finalement été retirées de la version finale. Nous avons choisi de les présenter au sein du mémoire, car ces résultats font partie intégrante de notre travail. De plus, ils permettent d'aborder le problème de la diagenèse précoce sur les minéraux ferromagnétiques en milieu réducteur.

## 1 EVOLUTION DU SIGNAL DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

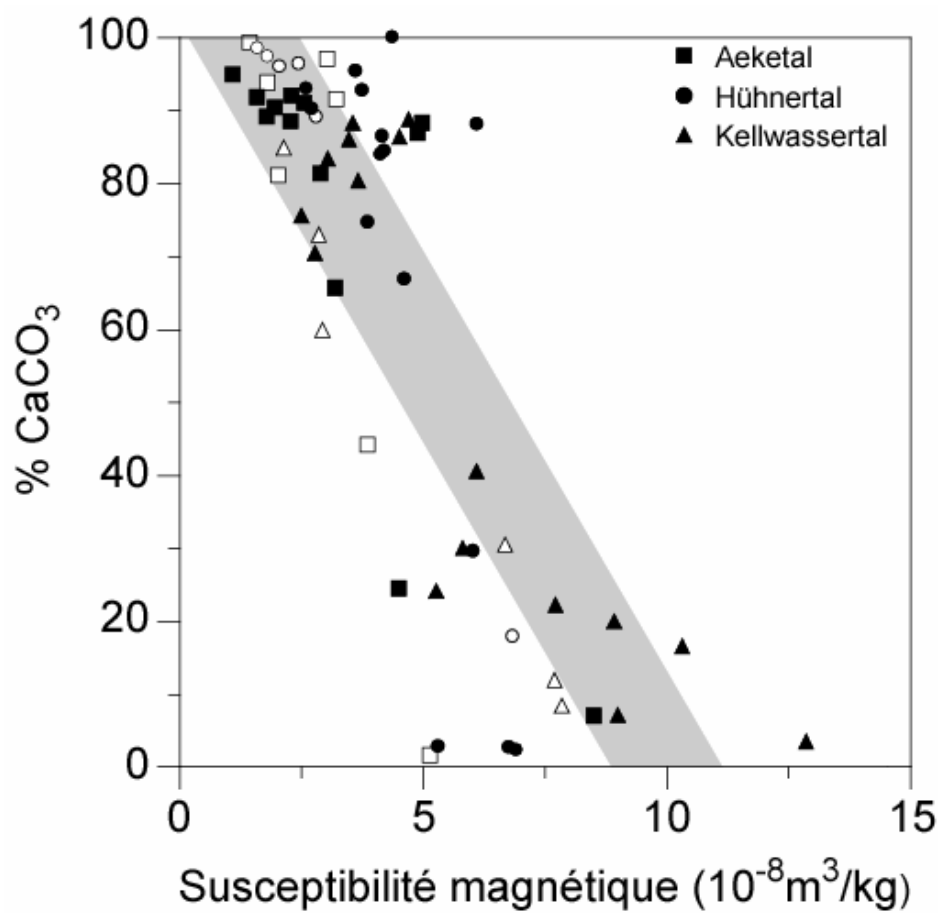
Les sédiments étudiés enregistrent des valeurs relativement faibles et présentent des variations d'amplitudes limitées (**Figure 1**). Les valeurs de susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) oscillent entre  $0,9$  à  $12,9 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , mais la plupart des valeurs enregistrées sont inférieures à  $7,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Contrairement aux autres sections de la limite F-F (Anajdam, Coumic, Beringhausen Tunnel, Steinbruch, Schmidt ; Devleeschouwer, 1999, Crick et al., 2002; Averbuch et al., 2005; Riquier et al., soumis), le signal magnétique, enregistré au niveau des coupes d'Aeketal, de Kellwassertal et d'Hühnertal, ne présente pas de variations bien définies à long terme, alors que c'est généralement le cas pour un signal d'origine primaire (e.g., Ellwood et al., 2000).

De plus, les horizons KW ne sont pas caractérisés par un pic négatif bien défini des valeurs de susceptibilité magnétique, même si les valeurs les plus faibles sont généralement enregistrées au sein de ces horizons (**Figure 1**). Les pics positifs, quant à eux, sont le plus souvent liés à une diminution du pourcentage en  $\text{CaCO}_3$ . Ceci est particulièrement visible au niveau de la coupe de Kellwassertal.

Afin d'estimer la possible influence des variations lithologiques sur le signal magnétique, nous avons reporté les valeurs de susceptibilité magnétique et de pourcentage en  $\text{CaCO}_3$  dans un diagramme (**Figure 2**). Pour chaque coupe, les deux paramètres sont globalement anti-corrélés ( $r > 0,75$ ). Ceci suggère que la contribution des minéraux argileux et carbonatés peut jouer un rôle majeur dans les variations du signal magnétique.



**Figure 1** Evolution stratigraphique du signal de susceptibilité,  $\chi$ , et du pourcentage en CaCO<sub>3</sub>. Les bandes grisées correspondent aux deux horizons Kellwasser.



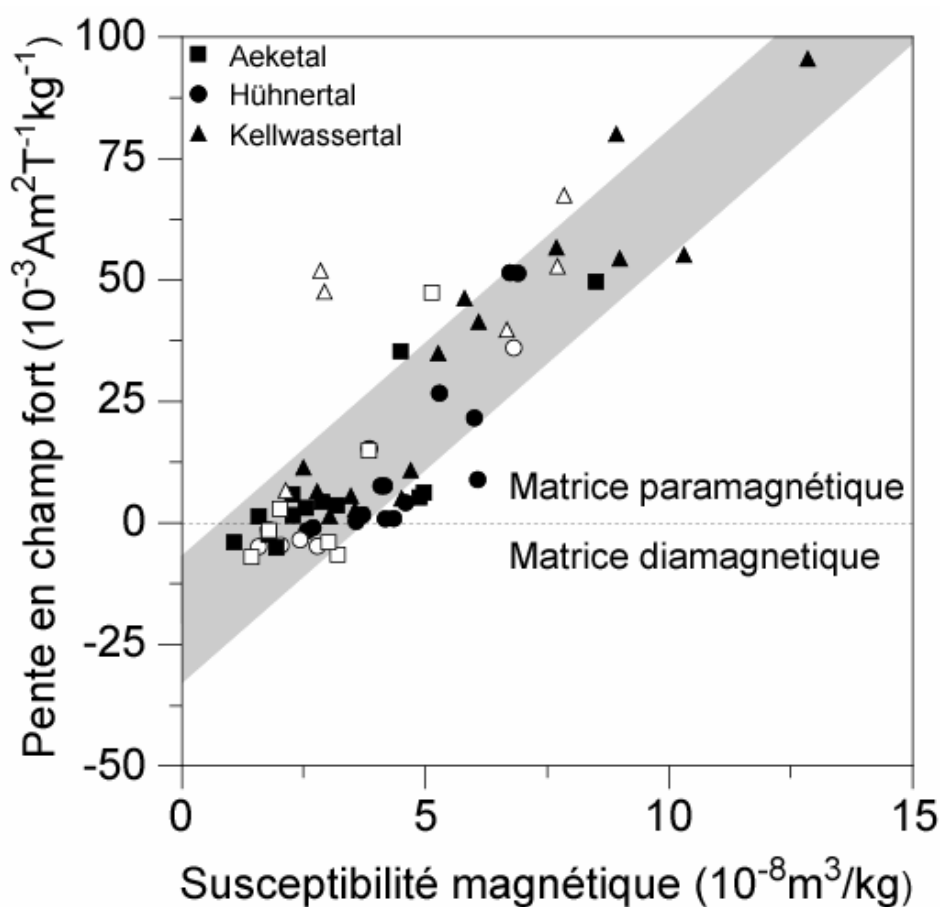
**Figure 2.** Diagramme montrant la relation entre les valeurs de susceptibilité magnétique et le pourcentage en CaCO<sub>3</sub>. Les horizons KW sont représentés par des symboles vides.

## 2 ORIGINE DU SIGNAL MAGNETIQUE

Afin de déterminer avec plus de précision l'origine du signal magnétique, nous avons couplé nos données de susceptibilité magnétique avec la mesure des paramètres d'hystérésis sur une vingtaine d'échantillons. Les valeurs obtenues ont été reportées dans le tableau 1.

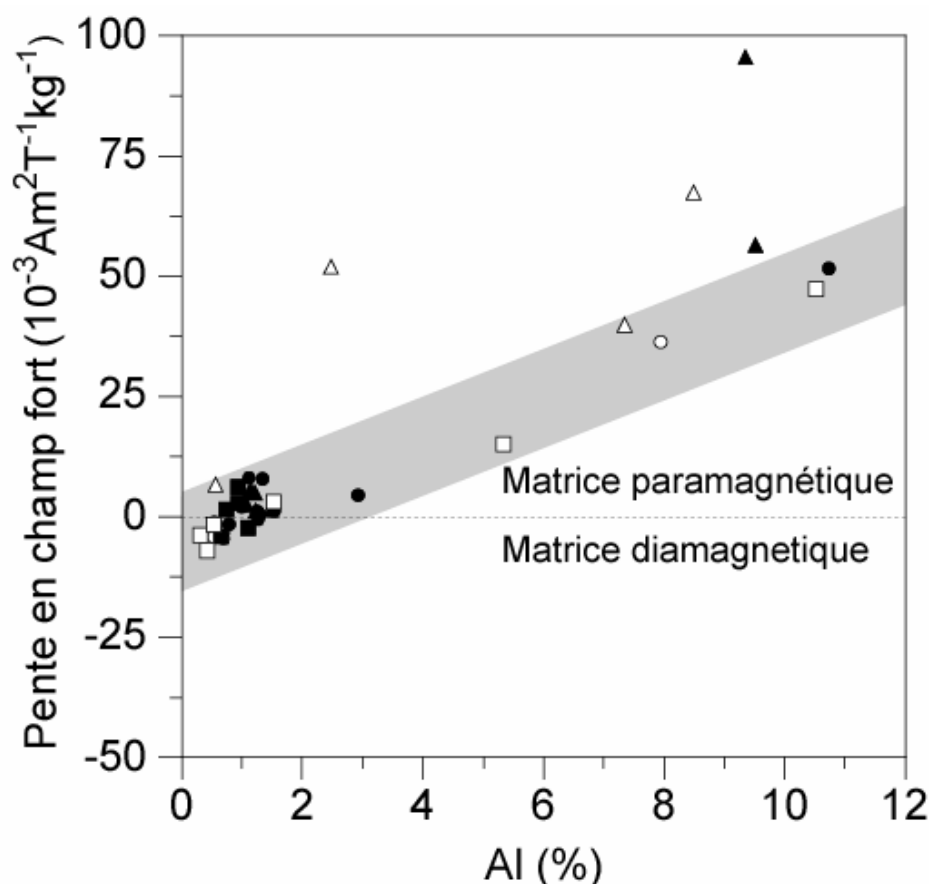
### 2.1 Influence de la contribution dia- et paramagnétique

La figure 3 montre que les valeurs de la pente en champ fort (High-Field Slope : HFS) varient de manière notable, entre  $-10$  et  $100 \times 10^{-3} \text{ Am}^2/\text{T}/\text{kg}$ . Cette figure confirme aussi qu'il existe bien une forte relation entre la susceptibilité magnétique et la contribution dia- et paramagnétique de la matrice des sédiments, quantifié par HFS ( $r > 0,80$ ). Les valeurs de susceptibilité magnétique augmentent avec la hausse de la contribution paramagnétique. Ceci démontre que le signal magnétique est fortement influencé par la contribution paramagnétique.



**Figure 3.** Diagramme montrant la relation entre les valeurs de susceptibilité magnétique et de pente en champ fort. Les horizons KW sont représentés par des symboles vides.

Pour les coupes d'Aeketal et d'Hühnertal, la plupart des échantillons correspondant aux horizons KW présentent des valeurs de pente en champ fort négatives, alors que le reste des échantillons est caractérisé par des valeurs positives. Ceci indique qu'à Aeketal et Hühnertal, les horizons KW, constitués principalement de calcaire, possèdent une matrice sédimentaire diamagnétique et que l'apport en éléments détritiques est vraiment infime dans ces niveaux. Pour la coupe de Kellwassertal, tous les échantillons présentent des valeurs positives de pente en champ fort, y compris ceux qui correspondent aux horizons KW. Cependant, la contribution paramagnétique au sein des horizons KW n'est pas seulement le résultat d'un apport terrigène riche en argiles. En effet, si nous considérons la relation entre la contribution paramagnétique (quantifiée par la pente en champ fort) et la proportion en argiles (quantifiée par le pourcentage en Al), nous nous apercevons que, contrairement aux autres échantillons, ceux correspondant aux horizons KW ne suivent pas la droite de corrélation existant entre les deux paramètres (**Figure 4**). Un apport additionnel en élément paramagnétiques doit être envisagé pour les horizons KW. La pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) et la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) sont les minéraux paramagnétiques les plus probables en raison du caractère réducteur du milieu de sédimentation.



**Figure 4.** Diagramme montrant la relation existant entre le pourcentage en Al et les valeurs de la pente en champ fort. Les horizons KW sont représentés par des symboles vides.



## 2.2 *Influence de la contribution ferromagnétique*

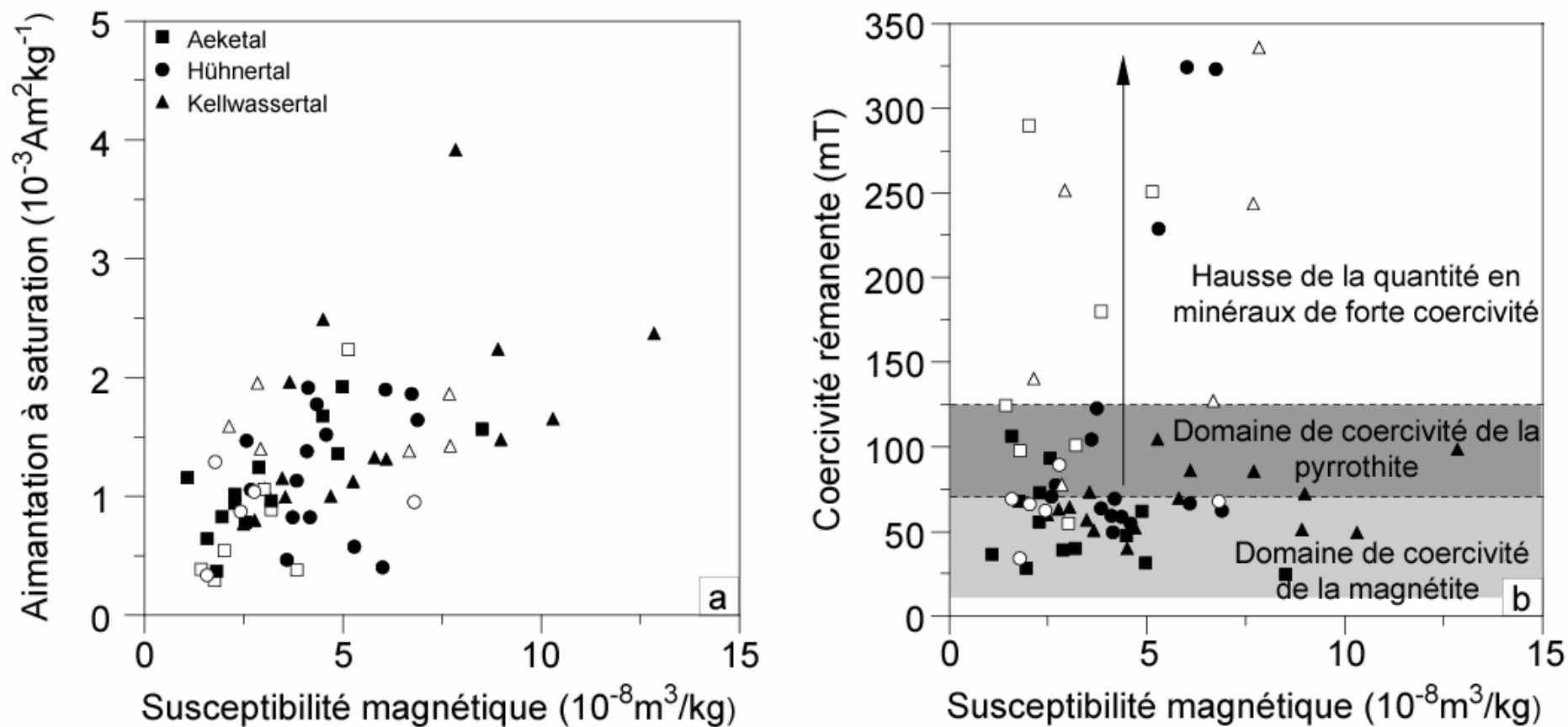
Comparé aux larges variations de la contribution dia- et paramagnétique de la matrice (quantifiée par la pente en champ fort), les valeurs de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ), qui quantifie la contribution ferromagnétique dans l'échantillon, sont faibles et les variations de ce paramètre sont limitées ( $0,5 < M_s < 2,5 \times 10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ) (**Figure 5a**). De plus, aucune corrélation claire ne semble exister entre les valeurs de susceptibilité magnétique et d'aimantation à saturation ( $0,35 < r < 0,68$ ). Ceci suggère une forte dilution du signal ferromagnétique par les carbonates et/ou par les minéraux argileux. Dans les coupes du Harz, la contribution ferromagnétique est très faible et ne peut pas contrôler les variations du signal de susceptibilité magnétique. Comme cette faible contribution semble être indépendante de la paléo-profondeur de dépôt des différentes sections, ceci caractérise probablement la faible concentration en oxydes de fer d'origine détritique dans les milieux de sédimentation du Harz.

### 3 IMPACT DE LA DIAGENESE PRECOCE EN MILIEU REDUCTEUR

La figure 5a permet de constater qu'il n'existe pas de variation importante de l'intensité de l'aimantation à saturation entre les échantillons correspondant aux horizons KW et le reste des échantillons. Seuls les paramètres de coercivité enregistrent des valeurs contrastées au sein des horizons KW. A partir de la figure 6, nous constatons que le cycle d'hystérésis présente généralement une forme caractéristique du type "wasp-waisted", qui traduit la présence combinée, au sein d'un échantillon, de phases minérales de faible et de forte coercivités. De ce fait, les valeurs de coercivité ( $B_c$ ) et de coercivité rémanente ( $B_{cr}$ ) varient de manière significative en fonction de l'importance relative de ces deux phases ( $B_{cr}$  oscille entre 30 et 350 mT).

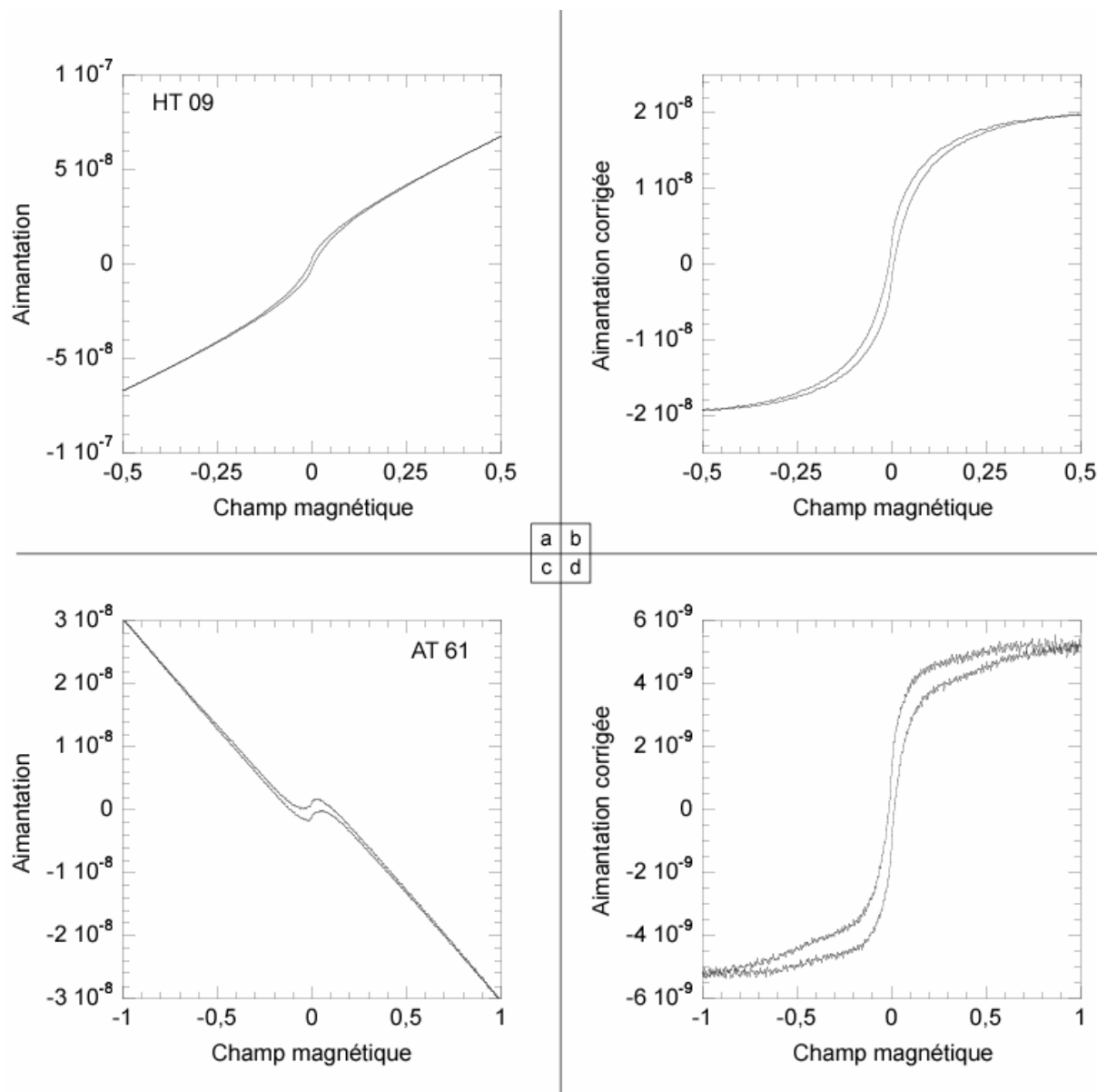
Au niveau des coupes d'Aeketal et de Kellwassertal, la comparaison entre les valeurs de  $B_{cr}$  et  $\chi$  révèle une différence bien marquée entre les échantillons correspondant aux horizons KW et le reste des échantillons. A partir de la figure 5b, nous pouvons constater que les valeurs de coercivité rémanente sont relativement élevées au sein des horizons KW ( $B_{cr} > 100$  mT), alors que ces valeurs sont plus faibles pour la plupart des échantillons, qui n'appartiennent pas aux horizons KW ( $B_{cr} < 70$  mT en général).

Comme il l'a été démontré dans des séquences calcaires marines (e.g., Heller, 1978; Lowrie and Heller, 1982; King and Channell, 1991; Borradaile et al, 1993; Ellwood et al., 2000; Riquier et al., soumis), les faibles valeurs de coercivité indiquent que la magnétite est la phase ferromagnétique dominante pour les trois coupes du Harz. Ceci n'est, cependant, pas vérifié pour les horizons KW, qui correspondent à des intervalles de hausse de la coercivité de la contribution ferromagnétique. Les valeurs de coercivité rémanente, qui peuvent dépasser 350 mT, sont nettement supérieures aux valeurs attendues pour de la pyrrhotite ( $10 < B_{cr} < 125$  mT, d'après les travaux de Peters and Dekkers, 2003). La pyrrhotite correspond à un monosulfure de fer ferromagnétique, stable dans des roches diagénétiques. La présence de pyrrhotite au sein des horizons KW n'est cependant pas à exclure, mais il est probable qu'une phase ferromagnétique de forte coercivité (e.g., hematite or goethite) soit associée à ces niveaux sédimentaires particuliers. Au niveau de la coupe d'Hühnertal, cette phase ferromagnétique de forte coercivité est moins abondante.

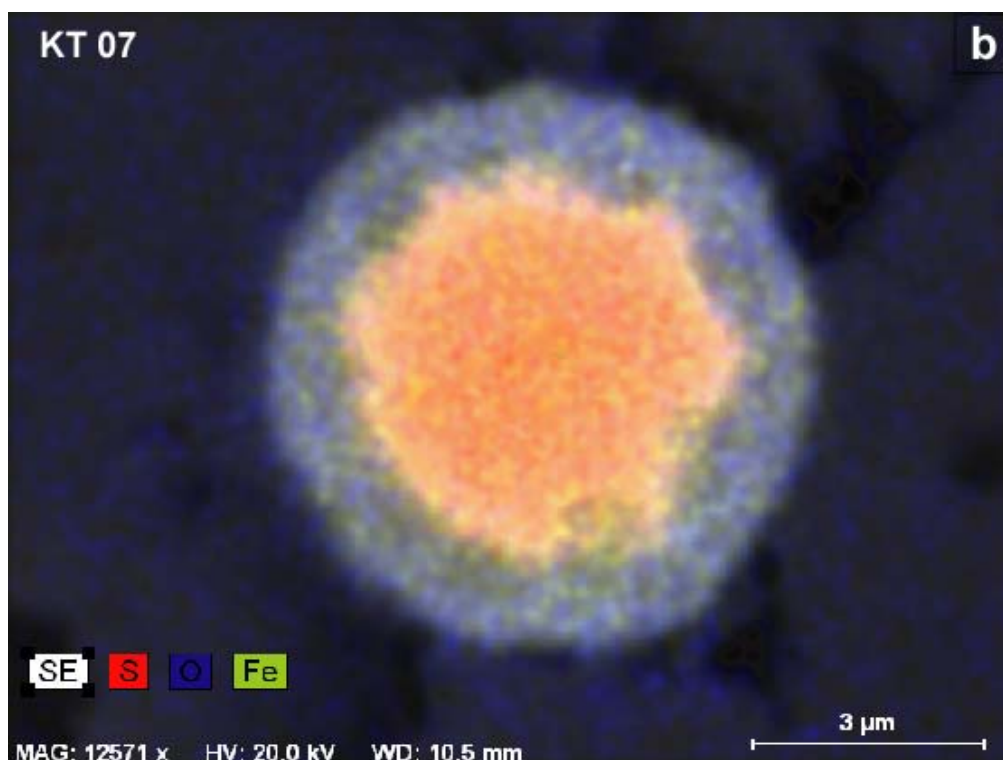
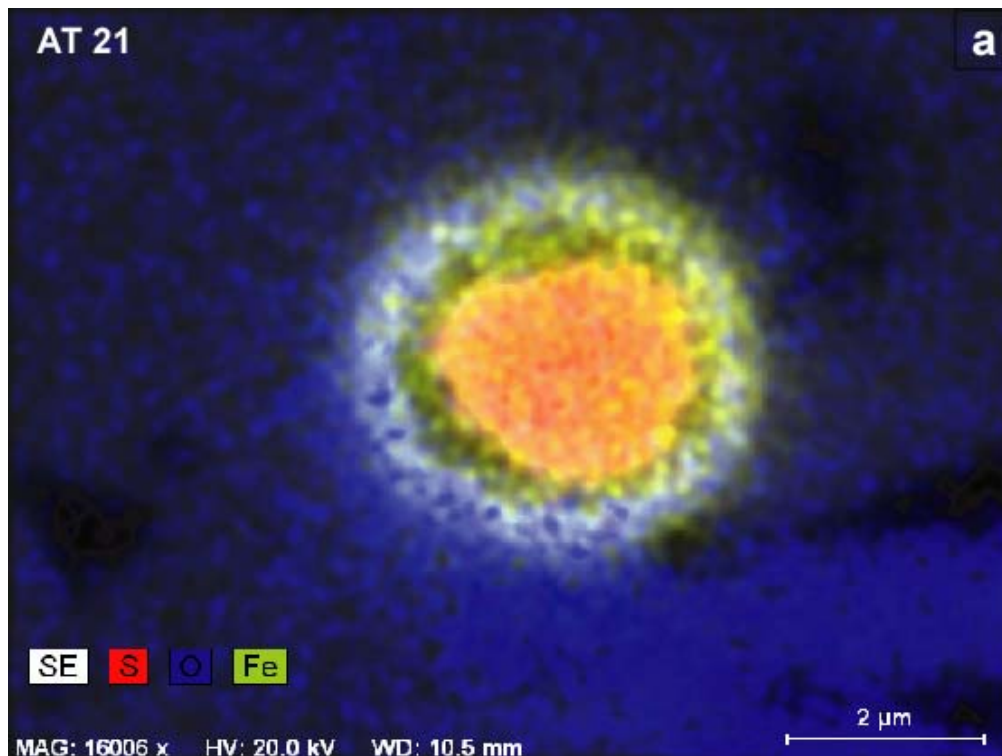


**Figure 5.** Diagramme montrant la distribution des valeurs de l'aimantation à saturation (a) et de la coercivité rémanente (b) en fonction des valeurs de susceptibilité magnétique. Les horizons KW sont représentés par des symboles dont l'intérieur est blanc.

L'oxydation tardive des grains de pyrite en oxyde de fer, probablement de l'hématite, peut expliquer en grande partie les fortes valeurs de coercivité observées à l'intérieur des horizons KW au niveau des coupes d'Aeketal et de Kellwassertal (**Figure 7a et b**). Les plus faibles valeurs de coercivités enregistrées à Hühnertal, ainsi que la préservation des grains de pyrite framboïdale, plaident pour un degré d'oxydation moindre dans cette coupe, par rapport à Aeketal et Kellwassertal.



**Figure 6.** Exemples de cycles d'hystérésis obtenus pour un échantillon non-KW (HT09) (**a**, **b**) et pour un échantillon KW (AT 61) (**c**, **d**). L'échantillon HT09 est dominé par un comportement paramagnétique (**a**), mais une contribution ferromagnétique est visible après correction de la pente en champ fort (**b**). L'échantillon AT61 est dominé par un comportement diamagnétique (**c**), mais une contribution ferromagnétique est visible après correction de la pente en champ fort (**d**).



**Figure 7.** Cartographie d'un minéral de pyrite oxydé au sein de l'horizon Kellwasser inférieur à Aeketal (a) et à Kellwassertal (b). Le cœur du minéral est principalement composé de fer et de soufre alors que la périphérie du minéral a été oxydée.

## CONCLUSION

Les données de magnétisme des roches, couplées aux observations au SEM, démontrent la possible oxydation de sulfure de fer, au sein des horizons KW, par des phénomènes de diagenèse tardive. Ce processus se superpose à la réduction des sédiments durant la diagenèse précoce, comme le suggère la présence de pyrite framboïdale (partiellement oxydées en hématite) et la faible concentration en magnétite d'origine détritique. Les conditions appauvries en  $O_2$  durant la formation des horizons KW peuvent partiellement causer la dissolution en milieu réducteur de la magnétite et la formation de pyrite paramagnétique, voire potentiellement de sulfures ferromagnétiques à plus forte coercivité comme la pyrrothite. Pour les coupes du Harz, les données du magnétisme des roches suggèrent donc, d'une part, de faibles apports détritiques initiaux et, d'autre part, une altération diagénétique du signal magnétique, particulièrement dans les coupes d'Aeketal et de Kellwassertal.

Tableau 1

Données d'hysteresis obtenues pour les coupes d'Aeketal (AT), d'Hühnertal (HT) et de Kell-wassertal (KT)

N° éch	Altitude (m)				Paramètres d'aimantation			Paramètres de coercivité		
		$\chi_{lf}$ (10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> /kg)	$\chi_{hf}$ (10 <sup>-9</sup> m <sup>3</sup> /kg)	HFS (10 <sup>-3</sup> Am <sup>2</sup> /T/kg)	$M_{rs}$ (10 <sup>-3</sup> Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r$ (10 <sup>-4</sup> Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r/M_s$	Hc (mT)	Hcr (mT)	$H_{cr}/H_c$
AT 03	0,31	3,19	4,52	3,60	0,89	1,21	0,136	9,88	40,18	4,07
AT 09	0,52	2,88	5,55	4,4	1,25	1,83	0,147	11,52	39,48	3,43
AT 13	0,75	1,58	1,80	1,43	0,64	0,61	0,096	5,59	105,9	18,95
AT 16	0,91	1,95	-6,27	-4,99	0,83	1,41	0,170	15,22	28,82	1,89
AT 20	1,04	2,56	3,95	3,15	0,78	0,76	0,097	4,85	93,07	19,20
AT 21	1,10	3,01	-4,79	-3,81	1,06	1,52	0,143	11,22	55,53	4,95
AT 27	1,30	1,43	-8,71	-6,93	0,38	2,08	0,539	13,71	124,4	9,07
AT 28	1,36	1,08	-4,93	-3,93	1,16	1,52	0,131	8,95	36,63	4,09
AT34	1,57	4,49	0,44	35,3	1,68	2,01	0,120	12,42	47,8	3,85
AT 39	1,82	2,27	7,48	5,95	0,94	1,19	0,126	9,55	56,07	5,87
AT 43	2,00	1,77	-2,86	-2,27	0,29	0,45	0,156	8,48	68,23	8,05
AT48	2,32	2,29	1,97	1,56	1,01	1,11	0,109	5,22	72,46	13,88
AT 49	2,45	5,13	0,59	47,3	2,23	2,73	0,122	17,16	250,6	14,60
AT 53	2,62	3,85	0,19	15,1	0,38	0,37	0,097	7,93	180	22,70
AT 57	2,87	1,80	-1,98	-1,57	0,37	0,79	0,215	16,42	98,06	5,97
AT 61	3,03	3,21	-8,27	-6,58	0,96	2,19	0,228	14,81	100,6	6,79
AT 64	3,25	2,01	3,56	2,83	0,54	1,08	0,201	14,86	290	19,52
AT 65	3,33	4,88	6,81	5,42	1,36	1,48	0,109	7,10	62,21	8,76
AT 72	3,70	8,50	0,62	49,7	1,57	3,27	0,209	12,14	24,77	2,04
AT 78	3,94	4,97	7,80	6,20	1,92	4,15	0,216	12,14	32,09	2,64
HT 01	0,02	5,31	33,8	26,9	0,57	0,56	0,098	10,16	228,2	22,46
HT 05	0,13	6,76	65,0	51,7	1,85	3,37	0,182	33,30	322,7	9,69
HT 09	0,37	6,10	11,6	9,20	1,90	2,67	0,141	6,58	65,92	10,02
HT 11	0,50	3,86	19,5	15,5	1,13	1,73	0,154	10,23	62,86	6,14
HT 13	0,58	6,92	64,6	51,4	1,64	1,41	0,086	8,76	61,45	7,02
HT 17	0,75	4,20	1,23	0,98	0,82	1,06	0,130	5,95	68,61	11,52
HT 21	0,96	4,63	5,44	4,33	1,51	1,91	0,127	7,60	54,03	7,11
HT 24	1,13	3,75	2,22	1,77	0,82	1,39	0,170	8,00	122,2	15,28
HT 25	1,18	2,81	-5,91	-4,70	1,03	1,97	0,190	11,56	89	7,70
HT 26	1,26	1,60	-5,82	-4,63	0,33	1,23	0,367	13,07	68,51	5,24
HT 29	1,49	2,05	-5,51	-4,39	0,60	1,34	0,223	7,57	65,76	8,69
HT 31	1,58	6,84	45,5	36,2	0,94	1,25	0,133	8,45	67,33	7,97
HT 32	1,69	4,38	1,31	1,04	1,77	2,28	0,129	7,86	58,03	7,39
HT 35	1,81	2,71	-1,05	-0,84	1,05	1,56	0,148	7,06	76,99	10,90
HT 37b	2,05	4,17	9,73	7,74	1,90	2,40	0,126	8,30	48,99	5,91
HT 38	2,09	2,45	-4,05	-3,22	0,86	1,30	0,150	8,79	61,87	7,04
HT 39c	2,16	1,82	-1,63	-1,30	1,28	2,00	0,156	8,46	33,43	3,95
HT 40	2,21	2,60	-2,09	-1,66	1,46	1,18	0,081	4,63	70,14	15,16
HT 42	2,31	6,04	27,4	21,8	0,40	0,46	0,115	4,65	323,5	69,60
HT 44	2,41	3,62	0,47	0,37	0,46	0,46	0,465	7,88	103,9	13,19
HT 48	2,75	4,13	9,92	7,90	1,37	1,77	0,129	7,15	58,36	8,16

Tableau 1 (suite)

N° éch	Altitude (m)	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$\chi_{hf}$ ( $10^{-9}$ m <sup>3</sup> /kg)	HFS ( $10^{-3}$ Am <sup>2</sup> /T/kg)	Paramètres d'aimantation			Paramètres de coercivité		
					$M_{rs}$ ( $10^{-3}$ Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r$ ( $10^{-4}$ Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r/M_s$	$H_c$ (mT)	$H_{cr}$ (mT)	$H_{cr}/H_c$
KT 02	0,27	3,47	7,02	5,59	1,15	1,51	0,131	6,38	56,94	8,92
KT 03	0,29	6,67	50,1	39,9	1,38	1,73	0,125	11,60	127,2	10,97
KT 07	0,44	2,93	59,8	47,6	1,40	1,96	0,140	15,68	251,5	16,04
KT 11	0,62	7,84	84,7	67,4	3,91	5,60	0,143	30,72	335,9	10,93
KT 13	0,66	3,66	2,00	1,59	1,96	2,85	0,145	9,69	50,39	5,20
KT 18	0,84	3,03	1,68	1,34	1,06	1,28	0,120	7,16	64,12	8,95
KT 20	0,88	7,70	71,1	56,6	1,86	2,30	0,124	15,97	243,7	15,26
KT 22	0,98	2,14	8,43	6,71	1,59	3,37	0,212	22,35	140,3	6,28
KT 25	1,13	2,85	65,3	52,0	1,95	2,14	0,109	11,65	77,81	6,68
KT 26	1,18	3,55	3,35	2,67	0,99	1,05	0,106	2,79	72,96	26,20
KT 32	1,50	4,50	6,27	4,99	2,49	3,30	0,132	9,31	40,24	4,32
KT 37	1,66	12,9	120	95,5	2,37	2,05	0,086	7,21	98,41	13,65
KT 42	1,91	8,93	10,0	79,9	2,24	2,52	0,113	8,37	51,21	6,12
KT 46	2,12	4,69	13,6	10,9	1,00	1,20	0,120	9,00	51,85	5,76
KT 49	2,40	2,77	8,10	6,45	0,80	1,07	0,135	10,28	62,82	6,11
KT 53	2,51	10,3	69,2	55,1	1,65	2,41	0,146	9,84	49,38	5,02
KT 57	2,72	7,71	66,4	52,8	1,43	1,52	0,106	9,29	85,31	9,18
KT 61	2,88	5,80	58,1	46,2	1,32	1,56	0,118	8,41	69,52	8,27
KT 65	3,05	2,48	14,3	11,4	0,80	1,07	0,139	8,40	59,73	7,11
KT 70	3,30	5,27	43,9	34,9	1,13	1,44	0,128	9,94	104,4	10,51
KT 75	3,57	6,08	52,1	41,4	1,32	1,23	0,094	8,17	86,02	10,53
KT 80	3,83	9,00	68,3	54,4	1,48	1,76	0,119	8,46	72,20	8,53

Notes:  $\chi_{lf}$ : susceptibilité magnétique,  $\chi_{hf}$ : susceptibilité magnétique en champ fort, HFS: Pente en champ fort,  $M_{rs}$ : aimantation à saturation,  $M_r$ : aimantation rémanente,  $H_c$ : coercivité et  $H_{cr}$ : coercivité rémanente





# **PARTIE C.**

## ***SYNTHESE***

*Je dis des choses tellement intelligentes  
que le plus souvent je ne comprends pas ce que je dis  
(Devise Shadok)*



# **CHAPITRE V.**

**Mise en évidence par le magnétisme des roches  
d'une transition climatique majeure  
à la limite Frasnien-Famennien**



## RESUME

Une étude du magnétisme des roches (mesures de susceptibilité magnétique couplées à des mesures représentatives de paramètres magnétiques d'hystérésis) a été menée sur six coupes du Frasnien-Famennien. Au Dévonien supérieur, ces dernières appartenaient à des environnements de plates-formes situés sur les marges de la Laurussia (Allemagne) et du Gondwana (S. France et Maroc). Ces coupes sont composées principalement de bancs calcaires à calcaires marneux et sont caractérisées par la présence d'un ou deux niveaux riches en carbone organique: les horizons Kellwasser, qui se seraient déposés sous des conditions anoxiques à dysoxiques durant le Frasnien terminal.

Pour la plupart des coupes, le signal de susceptibilité magnétique reflète les variations de la concentration d'une phase minérale ferromagnétique à faible coercivité de type magnétite. Bien qu'elle ne soit pas dominante, la contribution paramagnétique, provenant principalement des minéraux argileux, varie de la même manière que la composante ferromagnétique. Par ailleurs, l'aimantation à saturation, qui peut être considérée comme un marqueur de premier ordre de la concentration en magnétite, ne se corrèle ni avec le degré d'illitisation, ni avec l'indice de cristallinité de l'illite. Ceci indique que les réactions diagénétiques durant l'enfouissement des sédiments n'ont pas causé une altération significative du signal magnétique. De plus, les corrélations existant entre les valeurs de susceptibilité magnétique et les concentrations en Ti et Th plaident pour une origine détritique des fluctuations du signal magnétique. Les courbes de susceptibilité magnétique présentées peuvent être interprétées comme des marqueurs de l'évolution des apports détritiques et de la productivité carbonatée au cours du Frasnien et du Famennien inférieur. A cet égard, la limite Frasnien-Famennien représenterait une transition abrupte entre une période de baisse graduelle de l'apport détritique vers les bassins, durant le Frasnien, ponctuée par la mise en place des événements Kellwasser, et une hausse drastique durant le Famennien inférieur.

Il est proposé que ces changements, qui sont observables à grand échelle et qui se corrélaient avec les fluctuations globales du niveau marin, aient une origine climatique suite à des changements dans l'intensité de l'érosion mécanique sur les terres émergées. D'après ces données de magnétisme des roches, la limite Frasnien-Famennien peut-être considérée comme une première phase de refroidissement conduisant à l'enregistrement d'englaciation du pôle sud, au cours du Famennien supérieur. Elle correspondrait ainsi à une transition climatique abrupte entre des climats de type greenhouse au cours du Dévonien inférieur à moyen et de climats de type icehouse pendant le Dévonien supérieur et le Carbonifère.



# **Rock magnetic evidences for a major climatic transition at the Frasnian-Famennian boundary (ca 375 Ma BP)**

Laurent Riquier <sup>a,\*</sup>, Olivier Averbuch <sup>a</sup>,

Xavier Devleeschouwer <sup>b</sup>, Nicolas Tribovillard <sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires, CNRS UMR 8110 & FR 1818, Université  
Lille 1, bâtiment SN5, F-59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France*

<sup>b</sup> *Royal Belgian Institute of Natural Sciences, Dpt VII: Geological Survey of Belgium, Rue Jenner 13, B-1000  
Brussels, Belgium*

\* Corresponding author

Tel: +33 (0)3 20 43 60 14

Fax: + 33 (0)3 20 43 49 10

E-mail address: [Laurent.Riquier@ed.univ-lille1.fr](mailto:Laurent.Riquier@ed.univ-lille1.fr) (L. Riquier)



## ABSTRACT

An integrated rock magnetic study (magnetic susceptibility measurements coupled to representative measurements of magnetic hysteresis parameters) was conducted on six distant Frasnian-Famennian sections located in marine platform setting along the margins of Laurussia (Germany) and Gondwana (S France and Morocco). Most of these sections are composed of marly limestones to limestones and are characterized by the occurrence of one or two Late Frasnian organic carbon-rich levels, i.e. the Kellwasser Horizons, deposited under disoxic bottom waters.

In most of the sections under study, the magnetic susceptibility signal is shown to reflect variations in the concentration of a low-coercivity ferromagnetic mineral phase of magnetite-type. Although not dominant, the paramagnetic contribution, due mostly to clay minerals, varies globally in the same way than the ferromagnetic component. Magnetization at saturation, which can be considered as a first-order marker of the magnetite concentration, do not correlate neither with the degree of illitisation nor with the illite cristallinity, thus showing that diagenetic reactions during burial do not produce a noticeable enhancement of the magnetic signal. On the other hand, the global correlation between the magnetic susceptibility and the Ti and Th contents argue for the detrital origin of the magnetic signal fluctuations. Presented magnetic susceptibility curves thus provide a general record of the evolution of the detrital influx and of the carbonate productivity through Frasnian and Lower Famennian times. In particular, the Frasnian-Famennian boundary is shown to represent an abrupt transition between a Frasnian gradual decrease of basinal detrital input punctuated by the Late Frasnian Kellwasser events and a drastic Famennian increase.

The large-scale character of these changes, together with their correlation with the global sea-level fluctuations, shows the climate to be the driving mechanism for these variations (via changes in the intensity of mechanical erosion on emerged land). In this regard, rock magnetic data thus suggest that the Frasnian-Famennian boundary would represent a first cooling step towards the Late Famennian glaciation event and can thus be considered as an abrupt climatic transition between an Early-Middle Devonian greenhouse and a Late Devonian-Carboniferous icehouse stage.

Keyword: *rock magnetism, Frasnian-Famennian boundary, detrital input, climatic changes*

# INTRODUCTION

The Frasnian-Famennian (F-F) boundary, in Late Devonian times (ca 376 Ma ago; Tucker et al., 1998; Kaufmann et al., 2004), has long been recognized as a major period of biodiversity loss and environmental changes. This boundary corresponds to one of the largest five biological mass extinction events of the Phanerozoic, in which many species of marine organisms died out (corals, stromatoporoids, trilobites, conodonts, cephalopods) (e.g., Sepkoski, 1982, 1986; Copper, 1986; McGhee, 1996; Hallam and Wignall, 1999; House, 2002). As exemplified by a conspicuous positive  $\delta^{13}\text{C}$  anomaly of marine carbonates (Joachimski and Buggisch, 1993; Joachimski et al., 1994; 2002, Chen et al., 2002, 2005), this crisis of the biosphere is associated in Late Frasnian times with the extensive burial of organic carbon-rich units, i.e., the Kellwasser (KW) horizons (Schindler, 1990; Buggisch, 1991). These horizons have been recognized in many sections, located in outer shelf (i.e., 100-200 m depth) and epicontinental basin settings, along the borders of Laurussian (North America, North Europe) and Gondwanian (South Europe, North Africa, China) continents. For these whole sites, geochemical proxies to depositional redox conditions and primary productivity show consistent anomalies indicating general bottom-water oxygen-depleted conditions along continental margins coeval with a significant increase in oceanic primary productivity (e.g., Joachimski and Buggisch, 1993; Murphy et al., 2000a, 2000b; Gong et al., 2002; Yudina et al., 2002; Bond et al., 2004; Tribovillard et al., 2004b; Riquier et al., 2005). On top of the KW levels, the basal Famennian times are generally marked by a pronounced depositional break, with frequent hiatuses and breccia developed during a significant worldwide sea-level fall (e.g., Isaacson et al., 1999; Devleeschouwer, 1999; Piecha, 2002; Sandberg et al., 2002). Associated climatic cooling is suggested both by the  $\delta^{18}\text{O}$  signature of marine biogenic apatite (Joachimski and Buggisch, 2002; Joachimski et al., 2004) and the reduced miospore diversity on continental areas (Streel et al., 2000). Atmospheric  $\text{CO}_2$  concentration estimates and modelling (Royer et al., 2001, 2004) furthermore argue for a significant drawdown of the  $p\text{CO}_2$  during that period thereby forming a major driving process for climatic changes at the F-F boundary. Organic carbon burial in Late Frasnian oceans and increased continental weathering connected to the combined effects of the vascular land plant development (e.g., Algeo et al., 1995; Godderis and Joachimski, 2004) and the incipient Eovariscan orogeny (Averbuch et al., 2005) have been proposed as the main triggering mechanisms for the Late Devonian drop of the atmospheric  $\text{CO}_2$  content.

Such combined sea-level, climatic and atmospheric  $p\text{CO}_2$  variations, suggested to occur at the F-F transition, are expected to produce significant variations in erosional processes on land, resulting in changes of both the detrital input towards the epicontinental basins and the *in situ* marine biogenic production (through changes in the nutrient delivery from continents). In sedimentary rocks, the contrasting magnetic behaviours of the detrital fraction (generally ferromagnetic *sensu lato* due to iron oxides or paramagnetic due to iron-bearing silicates) and of the biogenic carbonate fraction (dominantly diamagnetic) allow to monitor their respective changes in rocks, also if very subtle (e.g., Ellwood et al., 2000). This methodology, particularly developed for recent sediments studies, has been mainly used, in ancient series, as a tool for global correlations of marine sedimentary sequences (Crick et al., 1997, 2002; Ellwood et al., 1999, 2001,). In this paper, we conducted rock magnetic experiments in different F-F sections to provide a record of large-scale changes in the detrital input vs. biogenic production along the margins of Gondwana and Laurussia. Measurements were carried out on both sides of the Eovariscan mountain belt but far away from the proximal foreland troughs trapping the syn-orogenic clastic input. Along-sections magnetic susceptibility measurements were coupled with hysteresis loop analyses, inorganic geochemical data and clay mineralogical analyses on representative samples from each section allowing the discussion of the origin of the magnetic signal variations and of their possible perturbations by post-depositional diagenetic processes.

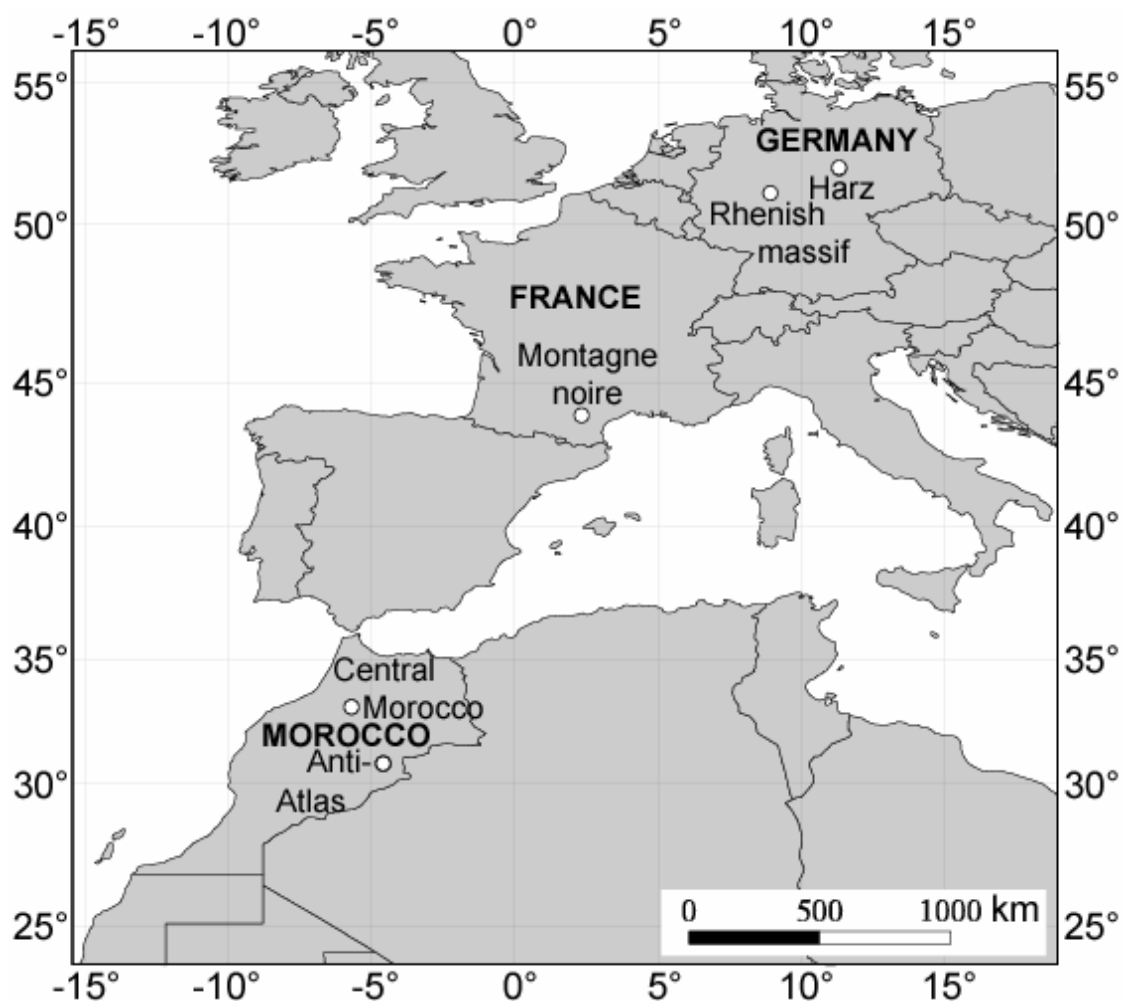
# 1 GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLING

## PROCEDURE

As discussed above, sites situated on the margins of two different oceanic realms were sampled in order to discuss large-scale environmental changes during the F-F times and provide a signal independent of regional factors that could locally control the depositional processes. Sites were sampled dominantly in carbonate platform series deposited on slowly subsiding shelves along passives Gondwanian and Laurussian margins. Basinal sequences, with well developed organic carbon-rich KW-type levels, were intentionally not included in the sampling set to avoid the effects of early diagenetic reduction of sediments, known to strongly alter the depositional signature of the magnetic signal (e.g. Machel, 1995; Hesse and Stolz, 1999; Verosub and Roberts, 1995; Tribovillard et al, 2002, 2004a).

The South Laurussia margin was studied from 3 sections, namely Steinbruch Schmidt, Beringhausen Tunnel and Hühnertal, located in the Rhenish Schiefergebirge and Harz areas (Germany) (**Figure 1**). These Paleozoic massifs form part of the Rheno-hercynian fold Belt, developed at the northern thrust front of the European Variscides. In Upper Devonian times, they were situated along the northern passive continental margin of the Lizard-Rheno-hercynian ocean (**Figure 2**) (e.g., Franke, 2000), that rifted in Early Devonian times, probably as the result of back-arc spreading above the northward subducting slab of the Massif central-Moldanubian ocean.

The North Gondwana margin was investigated from 3 sections situated in Morocco and Southern France (**Figure 1**), respectively the Erfoud section in the Moroccan Anti-Atlas massif, the Anajdam section in the Moroccan Western Meseta and the Coumiac section in the Southern France Montagne Noire massif. In Upper Devonian times, these whole sites were situated on the southern margin of the previously subducted Massif central-Moldanubian ocean and thus formed part of the marine undeformed foreland of the Eovariscan mountain belt under incipient uplift (**Figure 2**) (e.g., Piqué et al, 1993; Demange, 1994). Inversion of these basins and thrust developments did not occur, however, before the Visean times (Bouabdelli, 1989; Demange, 1994). In the F-F times, these areas thus formed the slowly subsiding passive margins of Gondwana and sedimentation was not strongly influenced by Eovariscan orogenic processes. The stratigraphical and sedimentological characters of the sections under study are described in more detail hereafter.



**Figure 1.** Map showing the modern locations of the studied sections: Erfoud (Anti-Atlas, Morocco), Anajdam (Western Meseta, Morocco), Coumiac (Montagne Noire, S France), Hühner-tal (Harz Mountains, Germany), Beringhausen and Steinbruch Schmidt (Rhenish Massif, Germany).

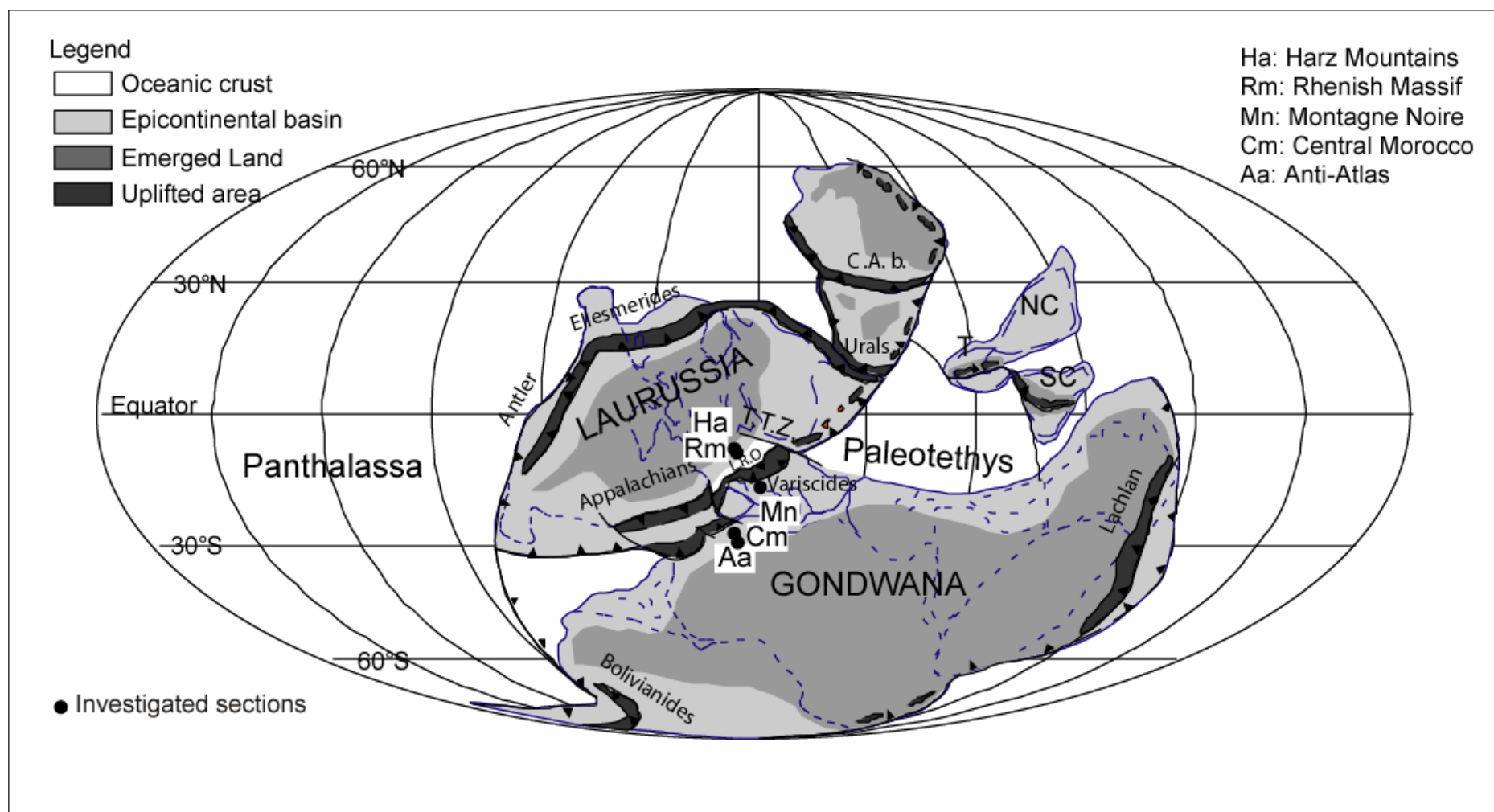
### ***1.1 The Coumiac section (Montagne Noire, S France)***

Unmetamorphosed fossiliferous Upper Devonian rocks crop out continuously in the southeastern part of the Montagne Noire (southern France) where three Global Stratotype Sections and Points (GSSP) have been ratified by the IUGS: the Givetian/Frasnian boundary (Klapper et al., 1987), the Devonian/Carboniferous boundary (Paproth et al., 1991) and the F-F boundary. The Coumiac section, located at about 1.5 km NE of the Cessenon village, is the current GSSP for the F-F boundary since it was ratified by the IUGS in 1993 (Klapper et al., 1993). The sampled section is about 34 m thick and about 120 sedimentary levels have been sampled throughout the section. The interval considered in this study corresponds to a condensed succession from the Middle Frasnian *punctata* conodont zone to the Famennian Late *crepida* zone (**Figure 3**). The section shows a regular succession of well-bedded limestones

interstratified with shales in the Middle Frasnian and in the Lower Famennian part of the section. Two distinctive beds (bed 24a and bed 31g) characterized by a dark grey colour are considered as equivalent respectively to the well-known Lower and Upper KW Horizons. The sedimentary paleoenvironment, deduced from the microfacies analysis (Préat et al., 1998; Devleeschouwer, 1999), indicates a pelagic deposition below the fair-weather wave base, below the photic zone and close to the storm wave base. This is suggested by the presence of fine storm or turbiditic layers containing allochthonous debris. The Coumiac section contains about 20 Fe-Mn hardgrounds particularly well developed at the top of the Frasnian and at the base of the Famennian. Many hardgrounds are characterized by microstromatolitic crusts and indicate episodic depositional breaks (Préat et al., 1998; Devleeschouwer, 1999).

## ***1.2 The Anajdam section (Western Meseta, Morocco)***

The Anajdam section is located in the M'rirt area, in the eastern part of Central Morocco (Western Meseta). This section belongs to the Azrou-Kenifra Basin, that was located at subtropical paleolatitudes (15-30°S) on the northern margin of Gondwana during Late Devonian times (**Figure 2**). The Anajdam section was described in detail by Lazreq (1992, 1999) and Chakiri (2002). The interval considered in this study records condensed sedimentation, spanning from Early Frasnian (*falsiovalis* zone) to Early Famennian (lower part of the Early *triangularis* zone) including mainly a succession of cephalopod limestone beds. In the Upper Frasnian sequence, two organic matter-rich horizons were biostratigraphically identified as the Lower and Upper KW horizons (Lazreq, 1992). The lower and upper dark-coloured KW horizons are about 25 cm and 40 cm-thick, respectively (**Figure 3**). The faunal associations (conodonts, tentaculitids, ammonoids, trilobites, bivalves, ostracods) characterize deep, external platform settings and the majority of KW fossils are pelagic (*Manticoceras* ammonoids, orthocone nautilids, bivalves of the *Buchiola*-group, conodonts, tentaculitids) (Lazreq, 1999; Chakiri, 2002). For the Anajdam section, a total of 71 sedimentary levels have been sampled on a thickness of 4.5 m.



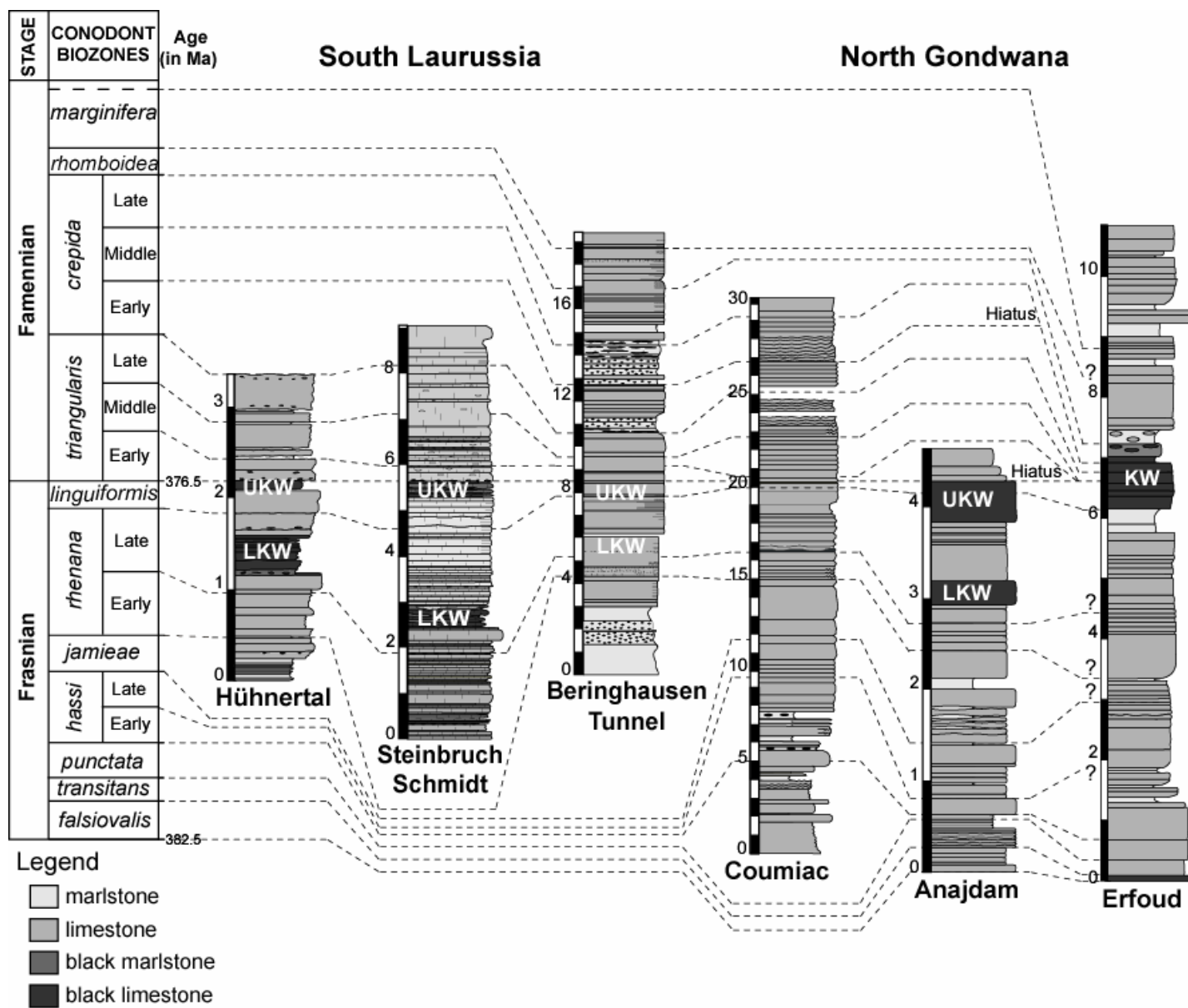
**Figure 2.** Simplified paleogeographical map for the Late Devonian times showing the position of the main continents with location of areas under study. L.R.O: Lizard-Rhenohercynian Ocean (map primary based on a continental reconstruction of Golonka et al. (1994), modified by Averbuch et al. (2005)).

### 1.3 The Erfoud section (Anti-Atlas, Morocco)

The Erfoud section is located in the eastern part of the Anti-Atlas massif (the Tafilalt platform), which formed part of the northern margin of Gondwana during Late Devonian times (**Figure 2**). The Erfoud section recorded condensed sedimentation, spanning from Early Frasnian (*falsiovalis* Zone) to Middle Famennian (*marginifera* Zone) times (**Figure 3**). The section mainly exposes limestones (calcilutites) and intercalated calcareous shale levels deposited on a low gradient homoclinal ramp (El Albani et al., submitted). Only one dark KW-type horizon, including limestones and shales, is recognized at the transition between Frasnian and Famennian times from the Late Frasnian *linguiformis* zone to the early Famennian *crepida* Zone. In the Erfoud section, the organic matter bearing horizon is about 100 cm-thick (**Figure 3**) and encompasses the F-F stratigraphic boundary. Diversified faunas, such as trilobites, ostracods, echinoderms, ammonoids, have been found throughout the section but the KW-type horizon is dominated by pelagic fossils (conodonts, homoctenid cricoconarids, orthocone nautiloids, bivalves of the *Buchiola*-group) (El Albani et al., submitted). Compared to other sections sampled, the basal Famennian *triangularis* and *crepida* zones are strongly reduced with significant traces of reworking and brecciation. In this section, the strongly incomplete record of the Early Famennian times does not allow to monitor the variations expected at the F-F transition. For the Erfoud section, about 80 sedimentary levels have been sampled on a thickness of 10.5 m.

**Figure 3.** Lithology and biostratigraphical correlation of the F-F sections under study. LKW: Lower Kellwasser, UKW: Upper Kellwasser; scale in meters. (Conodont biozonation from Feist & Schindler, 1994; Feist, 2002; Lazreq, 1999 & Schülke et al., 2003 and timescale from Tucker et al, 1998)





## ***1.4 The Steinbruch Schmidt and Beringhausen tunnel sections (Rhenish Schiefergebirge, Germany)***

The depositional setting of the Upper Devonian rocks of the Rheinisches Schiefergebirge massif consists of a mixed siliciclastic-carbonate shelf bordering the Old Red Continent (Laurussia) to the south. Limestones, marls and shales were deposited in adjacent epicontinental sub-basins. Reefal and condensed pelagic cephalopod limestones were formed on submarine topographic elevations that originated either as tectonic fault-bounded rises or volcanic seamounts (Krebs, 1979). Two sections were sampled and studied in the Rheinisches Schiefergebirge: the well-known Steinbruch Schmidt abandoned quarry and the Beringhausen tunnel section.

The Steinbruch Schmidt section is located about 750 m, northeast of the village of Braunau, close to the town of Bad Wildungen (Kellerwald, Germany) in the eastern part of the Rheinische Schiefergebirge. The Steinbruch Schmidt section was described in detail by Walliser et al. (1989) and Schindler (1990, 1993). The sampled section shows a series of cephalopod limestones ranging from the Early *rhenana* Zone up to the Lower *crepida* Zone (**Figure 3**). The sedimentary environments deduced from the microfacies analysis indicate deep, quiet and poorly oxygenated environments below the storm wave base level (< 200 m depth) to energetic environments influenced by current activities near this level. The KW Horizons correspond to the deepest facies well below the storm wave base (Devleeschouwer et al., 2002). For the Steinbruch Schmidt section, 100 sedimentary levels were sampled on a thickness of 9 m.

The Beringhausen tunnel section is located about 7 km southwest of the town of Beringhausen (Sauerland, Germany) in the northern part of the Rheinische Schiefergebirge. The sampled section is composed mainly of well-bedded mid-Frasnian to upper Famennian nodular and lenticular cephalopod limestones. More precisely, the spanning interval covers a range from the *jamieae* Zone up to the *marginifera* Zone (**Figure 3**). Conversely to the Schmidt section, the Late Frasnian sequence is herein not characterized by the existence of two horizons of dark organic carbon-bearing shales and limestones and the KW anoxic intervals are thus not detected in the field. In addition, the F-F boundary is developed here as an erosional unconformity (Schülke et al., 2003). The faunal associations are dominated by benthic organisms (brachiopods, crinoids, ostracods, trilobites) (Clausen et al, 1989; 1991; Becker, 1993) suggesting a relatively shallow platform environment. Moreover, the recent microfacies

analysis of Schülke and Popp (2005) suggests a deposition above the storm wave base which is, however, relatively unusual in typical cephalopod limestone settings. For the Beringhausen Tunnel section, about 165 sedimentary levels have been sampled on a thickness of 19.5 m.

### ***1.5 The Hühnertal section (Harz massif, Germany)***

The Hühnertal section is situated 1.5 km north-east of the town of Hahnenklee, in the north-western part of the Harz Mountains (Germany). The stratigraphical and sedimentological characters of this section have been described in detail by Schindler (1990) and Feist and Schindler (1994). The sampled interval records condensed carbonate sedimentation from the Frasnian *jamieae* Zone to the Famennian Late *triangularis* zone (**Figure 3**). The sampled sequence is about 3.5 m thick and about 54 sedimentary levels have been sampled. The Hühnertal section exposes a succession of cephalopod limestone beds, with intercalated calcareous shale levels. The Hühnertal section is thought to develop in a submarine-rise setting within a pelagic realm because of diversified faunas, such as trilobites, ostracods, echinoderms, ammonoids. The organic carbon-rich KW horizons are particularly well marked in this section and consist of lenticular lenses of black limestones, alternating with black shales. The Lower (LKW in **Figure 3**) and Upper Kellwasser horizon (UKW) are about 40 cm and 20 cm-thick respectively.

## 2 METHODOLOGY

### 2.1 *The magnetic susceptibility*

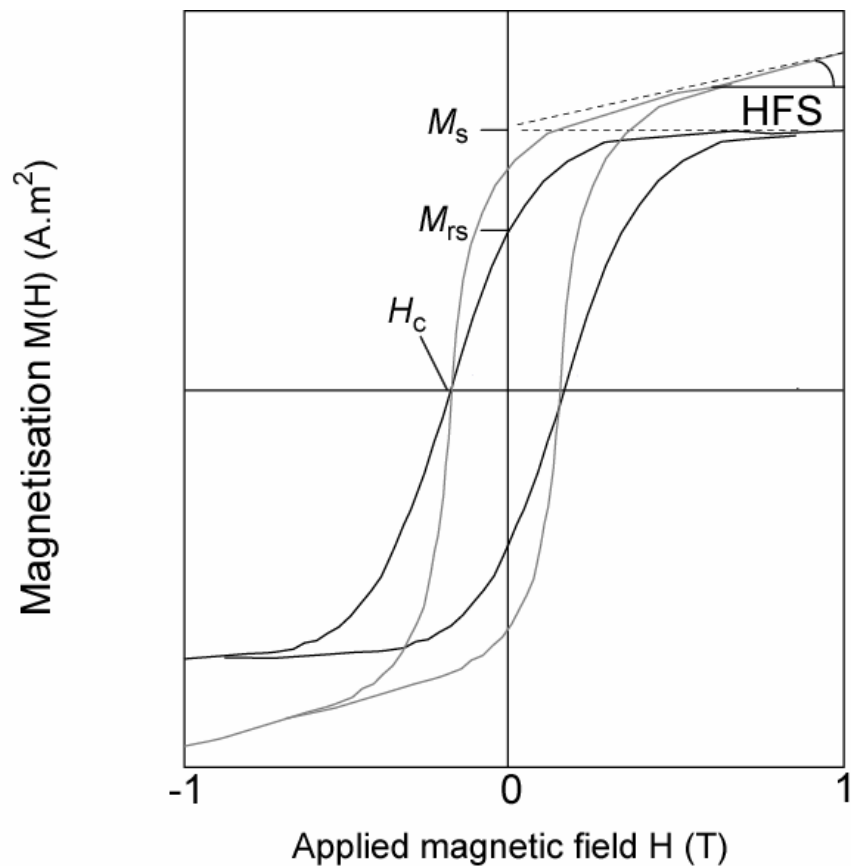
Rock magnetism has been extensively used during the last two decades in order to document paleoenvironmental and paleoclimatical changes in recent sedimentary rocks (e.g., Thompson and Oldfield, 1986; King and Channell, 1991; Maher and Thompson, 1999; Walden et al., 1999). Among the different magnetic parameters that can be measured on rocks, the magnetic susceptibility is surely the most basic one as it quantifies the ability of a rock specimen of a given volume or mass to be magnetized in a weak magnetic field. Magnetic susceptibility is dependent on the whole mineralogical composition of the rock and integrates the contribution of the different rock fractions according to their dia-, para- or ferromagnetic *sensu lato* behaviour. Any changes in the nature, composition and grain-size of the rock-forming minerals are thus possible to be recorded in the bulk magnetic susceptibility value. This property makes of the magnetic susceptibility a very sensitive parameter to the rock mineralogical changes. In sedimentary rocks, variations of any of the diamagnetic (mainly quartz, calcite), paramagnetic (most of clay minerals, pyrite) or ferromagnetic *sensu lato* contributions (iron oxides, hydroxides and iron-rich sulphides) are recorded by the magnetic susceptibility (see for example Maher and Thompson, 1999; Walden et al., 1999; for a more detailed description). Therefore, along sections records of the magnetic susceptibility can potentially be related to changes in fluxes and/or sources of detrital inputs (e.g. Andrews and Stravers, 1993; Robinson, 1993; Crick et al., 1997; Devleeschouwer, 1999; Vanderaveroet et al., 1999; Ellwood et al., 2000) or in the biogenic production or chemical precipitation of a rock fraction (e.g., Hesse and Stolz, 1999; Oldfield, 1999).

In this study, the magnetic susceptibility data set include about 580 samples collected at 5 to 25 cm intervals, allowing high-resolution analysis of the magnetic susceptibility fluctuations. Magnetic susceptibility was measured on small rock samples using a Kappabridge KLY-2 susceptibility bridge operating at an alternating magnetic field of 300 A/m (frequency 920 Hz). Each sample was measured three times and the arithmetic mean of these measurements is reported as the magnetic susceptibility value for that sample. Magnetic susceptibility values are normalized with respect to sample mass to allow comparisons between samples with different density. Samples were weighted with a precision of 0.01 g from rock chips. So, results are reported in mass-normalized magnetic susceptibility, hereafter  $\chi$  (m<sup>3</sup>/kg).

## 2.2 The magnetic hysteresis parameters

Magnetic hysteresis parameters have been shown to be particularly efficient to discriminate the different sources for the magnetic susceptibility variations (King and Channell, 1991; Borradaile et al., 1993; Walden et al., 1999). As their acquisitions require, however, more heavy and time-consuming experiments than low-field magnetic susceptibility, these parameters have not been measured continuously along sections.

For this study, hysteresis parameters were obtained from selected samples (about 20 measurements for each section except the Beringhausen Tunnel section with 28 measurements), using 10-30 mg chip, analysed with a Princeton Instruments Vibrating Sample Magnetometer (AGFM 2900 Micromag) at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (Gif-sur-Yvette, France). Hysteresis loops show the evolution of magnetization ( $M$ ) of magnetic elements as a function of the applied magnetic field ( $B$ ) (**Figure 4**) (e.g., Borradaile et al., 1993; Walden et al., 1999). The sample is inserted, at room temperature, in a magnetic field that is swept from 0 T to +1 T to -1 T then back to 0 T.



**Figure 4.** Principles of the magnetic hysteresis loops analysis. See text for a description of the measured parameters.

From hysteresis loop, four parameters are classically extracted: the saturation magnetization  $M_s$  ( $\mu\text{A.m}^2$ ), the saturation remanent magnetization  $M_r$  ( $\mu\text{A.m}^2$ ), the coercive force  $B_c$  (mT), the high-field curve slope (HFS) (**Figure 4**).

By definition,  $M_s$  is the high field asymptotic value of the hysteresis loop when the applied field is large enough to cause the saturation of the ferromagnetic signal.  $M_r$  is the remanence value remaining when the applied field has been removed.  $B_c$  is the reverse field value for which saturation magnetization is kept back to zero. Values of  $M_s$ ,  $M_r$  and  $B_c$  were determined for each hysteresis loop, after corrections for the HFS, which records only the combined effects of paramagnetic and diamagnetic contributions (i.e., the matrix contribution). As for  $\chi$ , magnetic parameters  $M_s$ ,  $M_r$  and HFS are normalized with respect to sample mass.

The normalized HFS is then converted into a high-field magnetic susceptibility  $\chi_{\text{HF}}$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) (e.g., Walden et al., 1999) multiplying it by the magnetostatic constant  $\mu_0$  ( $\mu_0=4\pi\cdot 10^{-7}$  T/A/m). The ferromagnetic susceptibility  $\chi_{\text{ferro}}$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ), which quantifies the low-field ferromagnetic contribution, was computed by subtracting the  $\chi_{\text{HF}}$  (which takes into account only the constant para- and diamagnetic components) to the low-field magnetic susceptibility  $\chi$  (Walden et al., 1999).

Finally, the coercivity of the remanence  $B_{\text{cr}}$  (mT) was determined by step-wise application of a backfield isothermal remanence to remove the saturation remanence.  $B_{\text{cr}}$  is the reverse field required to reduce the remanent magnetization to zero after saturation.

The hysteresis parameters, described above, will be used here to discuss the origin of the magnetic susceptibility variations by characterizing (1) the relative contributions of the ferromagnetic vs. para- or diamagnetic components and (2) the nature and amount of ferromagnetic minerals and especially of magnetite type, which can be generally used as a proxy of the detrital input (e.g., Borradaile et al., 1993; Vanderaverroet et al., 1999; Walden et al., 1999; Ellwood et al., 2000).

## 2.3 *Complementary analyses*

As previously mentioned, chemical precipitation of new minerals is possible to be recorded by the magnetic susceptibility signal. This may give important information on the oxic/anoxic conditions of the *in situ* depositional environments (e.g., Machel, 1995; Hesse and Stolz, 1999; Tribovillard et al., 2002, 2004a) but during the burial of sedimentary rocks, it can also strongly alter the primary depositional signature of the magnetic signal (Banerjee et al., 1997; Katz et al., 2000; Moreau and Ader, 2000; Gill et al., 2002; Moreau et al., 2005). Such a process would prevent from correlating the magnetic record with the global (climatic-induced) or local (tectonic-induced) parameters controlling the sedimentation. In old sedimentary series, such as the F-F sequences, diagenetic imprints are likely and thus require to be controlled. For the different sections studied, we investigated some possible diagenetic alterations of the magnetic signal, using representative clay mineralogical and calibrated illite crystallinity measurements (XRD analyses, University of Lille) as well as major and trace element geochemistry (ICP-AES and ICP-MS analyses, SARM Nancy) and scanning electron microscopic observations and probe analyses (environmental scanning electron microscope (SEM), University of Lille). The detailed measurement protocol can be found in Riquier et al. (submitted). The identification of clay minerals was made according to the position of the (001) series of basal reflections on X-ray diffractograms (e.g., Brindley and Brown, 1980). Semi-quantitative estimations of major clay minerals, as well as the illite crystallinity indexes, have been calculated using the Macdiff software (Petschick et al., 1996). Illite crystallinity index values were converted into the international calibrated scale CIS (Warr and Rice, 1994) using a routine correlation procedure exposed in Robion et al. (1999).

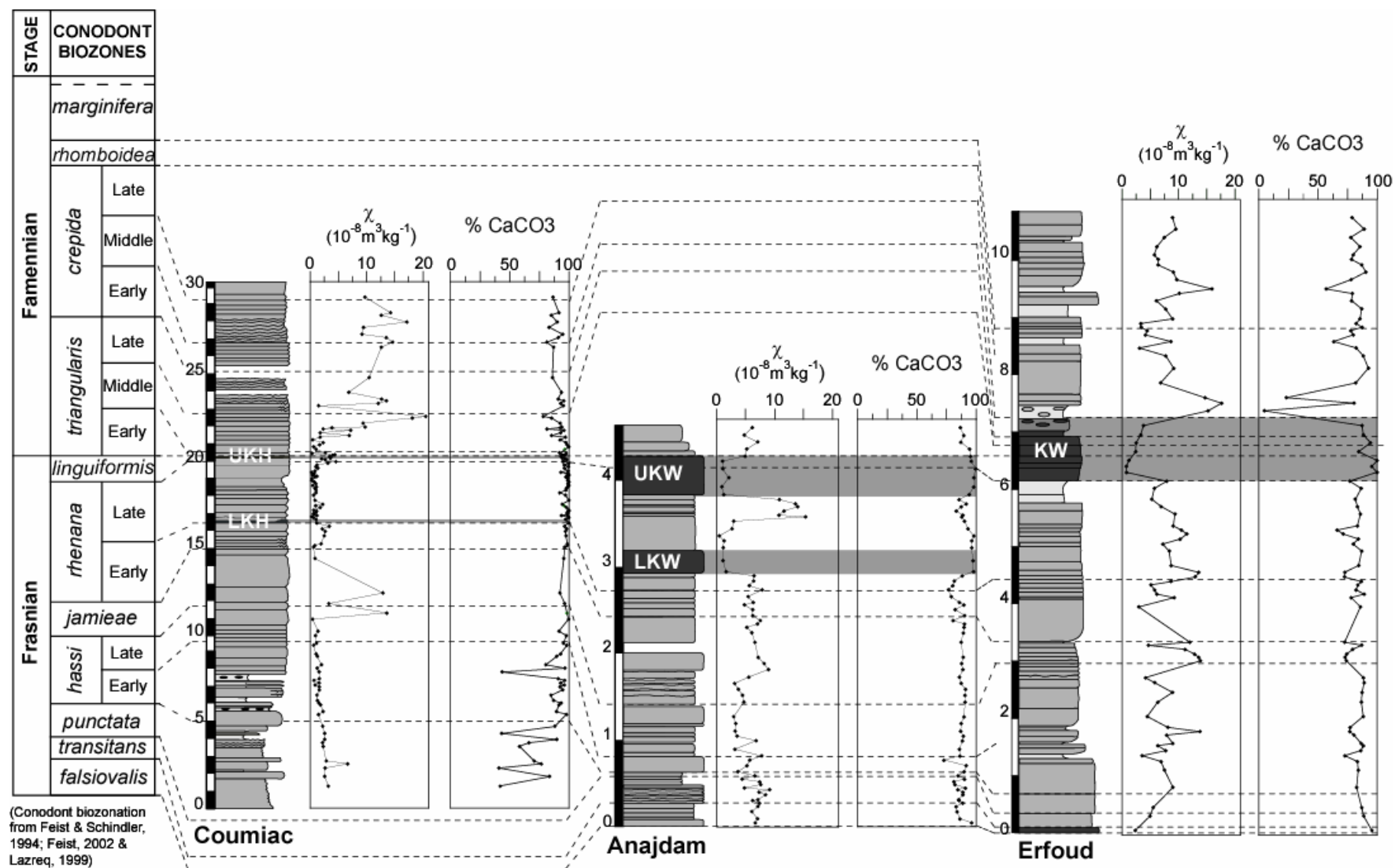
## 3 RESULTS

### 3.1 *Magnetic susceptibility data*

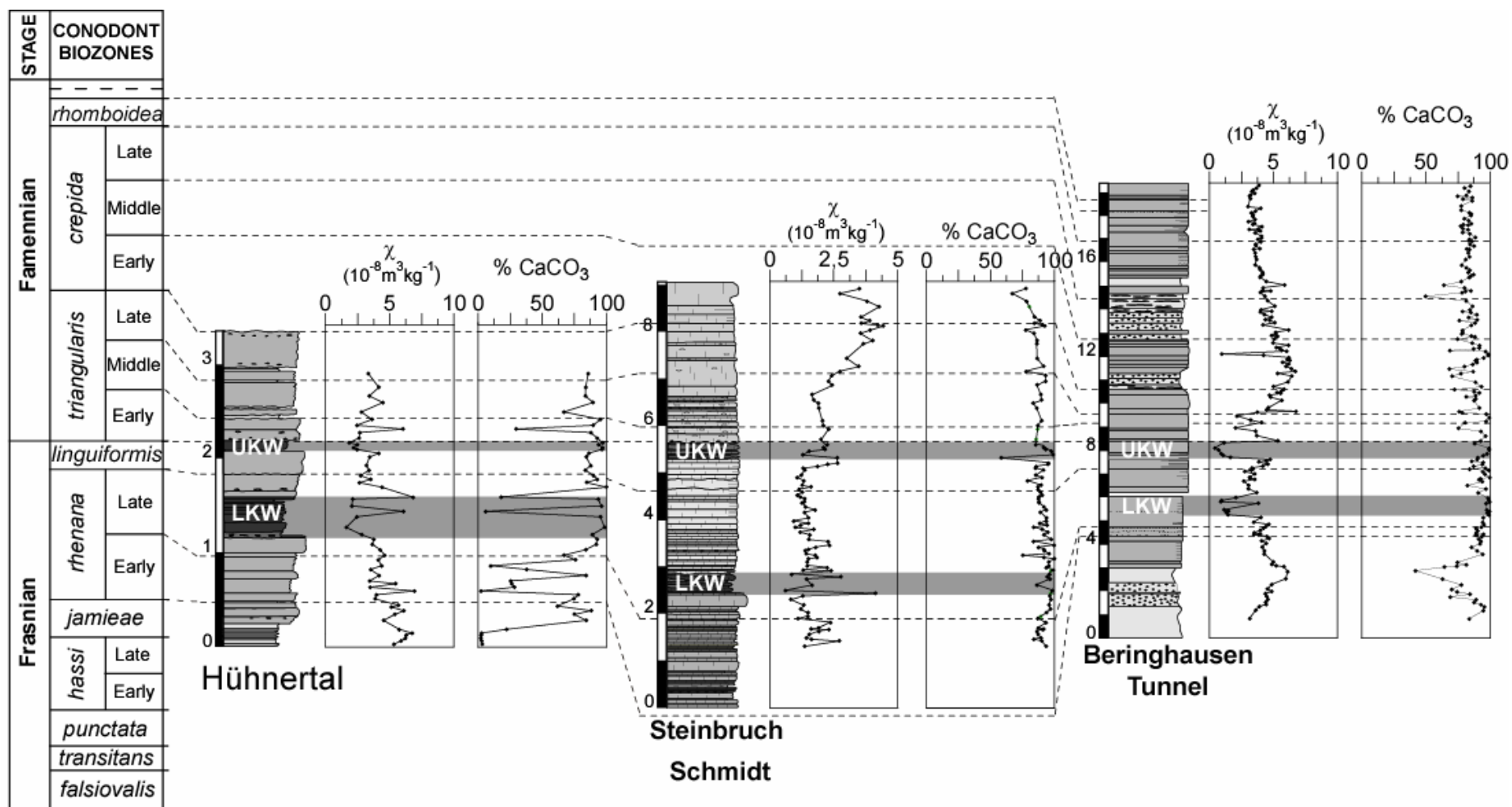
The figures 5 and 6 show the stratigraphical evolution of the magnetic susceptibility signal for the different sedimentary sequences under study, together with the evolution of the carbonate content. As usually recorded in carbonate rocks, the magnetic susceptibility data are broadly low and most of the  $\chi$  values are below  $20.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . One interesting point to be noted is that the intensity of the  $\chi$  signal fluctuates according to the areas studied. The sections sampled along the North Gondwana margins conspicuously record the highest values of  $\chi$ . In Morocco and Southern France, the  $\chi$  values mostly vary from 1.0 to  $16.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . In the sections from the South Laurussia margins (Rhenish and Harz massifs), the average  $\chi$  values are about twice lower than in those of the North Gondwana margins. The  $\chi$  values never exceed  $10.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$  and are frequently lower than  $5.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . This general pattern, although roughly defined, is likely to record a fundamental variation in the detrital sources between the South Laurussian and North Gondwanian margins. The higher proximity of the exhumed crystalline massifs of the Eovariscan mountain belt from the Gondwanian sites could be a possible driving factor for such contrasting behaviour.

Despite the relatively low amplitude of the  $\chi$  values, especially in Germany, the  $\chi$  signal displays significant variations along sections, with short- and long-term cyclicity. The very short-term anomalies defined by one or two data are generally specific to one section due to very local processes of iron mobilization and, therefore, have not been investigated in this study. A very striking point is that the most significant fluctuations in the magnetic susceptibility signal can be correlated for the different sections thus suggesting a large-scale character of the factors controlling the signal evolution. Considering first-order variations, it is worth to note a gradual long-term decreasing trend during the Frasnian with minimum values just below the F-F transition. This decreasing trend is generally accentuated within the KW horizons. Indeed, whatever the considered section, the KW horizons correspond to the intervals of lowest  $\chi$  values (generally below  $1.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ). These variations are particularly well marked in the Beringhausen Tunnel, Hühnertal, Anajdam and Erfoud sections (**Figure 5 and 6**). This evolution is not dependent on the presence of OM as shown by the Beringhausen Tunnel section, which does not display the common black facies characterizing the KW timespan.





**Figure 5.** Along-section variations of the magnetic susceptibility and calcium carbonate content for the sections located along the North Gondwana margins in Upper Devonian times (i.e. Coumiac, Anajdam, Erfoud).



(Conodont biozonation from Feist & Schindler, 1994; Feist, 2002; Lazreq, 1999 & Schülke et al., 2003)

**Figure 6.** Along-section variations of the magnetic susceptibility and calcium carbonate content for the sections located along the South Laurusia margins (i.e. Beringhausen, Steinbruch Schmidt, Hühnertal).

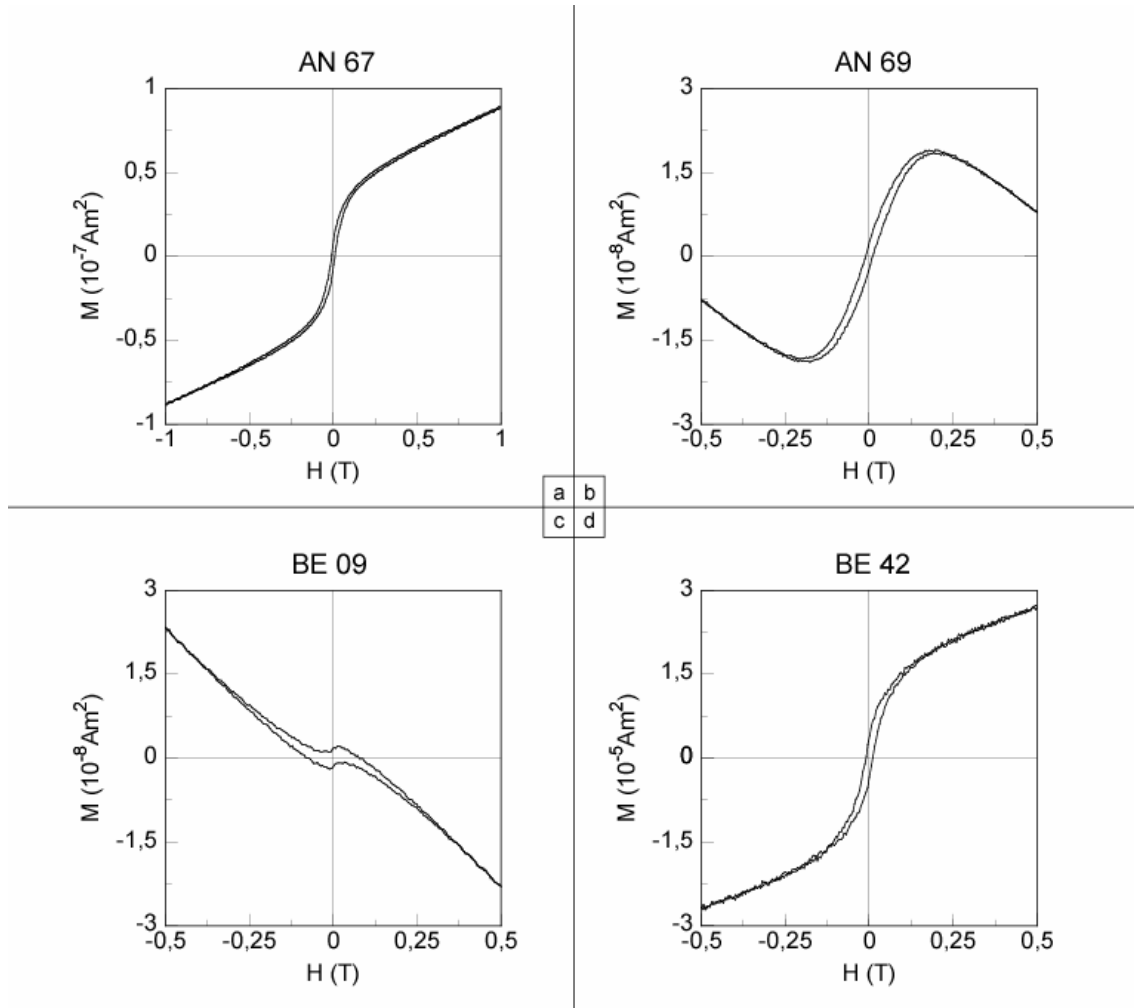
This general decreasing trend during the Frasnian is interrupted by two particular period of magnetic susceptibility rise. One is situated approximatively at the transition between the Late *hassi* and *jamiae* zone. This positive shift is visible mainly in the Coumiac, Erfoud and Anajdam sections but also in the Beringhausen Tunnel section. When the two KW horizons are well defined, the inter-KW timespan is also generally marked by a rise of the magnetic susceptibility. This is particularly obvious in the Anajdam section. This magnetic susceptibility rise is also observed in the Beringhausen Tunnel section.

During the Early Famennian, whatever the section, the  $\chi$  signal shows a significant increasing trend, at least up to the Early *crepida* zone. In Coumiac, a very sharp increase (from ca  $1.0$  to  $15.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) is observed in the basal Famennian up to the Early *crepida* zone. A parallel increase, but with a lower amplitude, can be observed in the Steinbruch Schmidt and Beringhausen Tunnel sections (**Figure 6**). For these sections, however, the most significant increasing trend is situated in the Late *triangularis*-Early *crepida* zone. In Erfoud, where the basal Famennian is highly condensed and characterized by black KW-type facies, the increase is very subtle up to the *crepida* zone but more acute in the base of the *rhomboidea* zone. Considering the magnetic susceptibility evolution, the F-F transition thus corresponds to a significant boundary that roughly marks the limit between a long-term Frasnian decreasing trend and a subsequent significant Lower Famennian increase.

### 3.2 *Magnetic hysteresis properties*

Magnetic hysteresis experiments have been carried out for representative samples of the different sections (about 20 measurements per section, except for Beringhausen tunnel where 28 measurements were done) to provide information about the origin of the magnetic susceptibility variations. The figure 7 shows typical hysteresis curves from the F-F rocks under study. Characteristic hysteresis parameters deduced from the curves are reported for each sample in table 1 for the North Gondwanian sites and in table 2 for the South Laurussian sites.

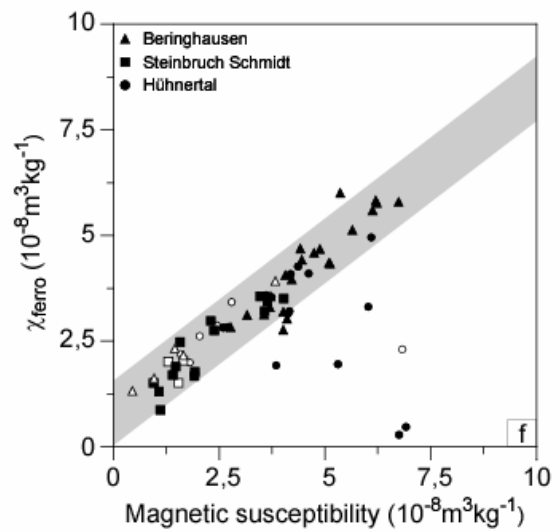
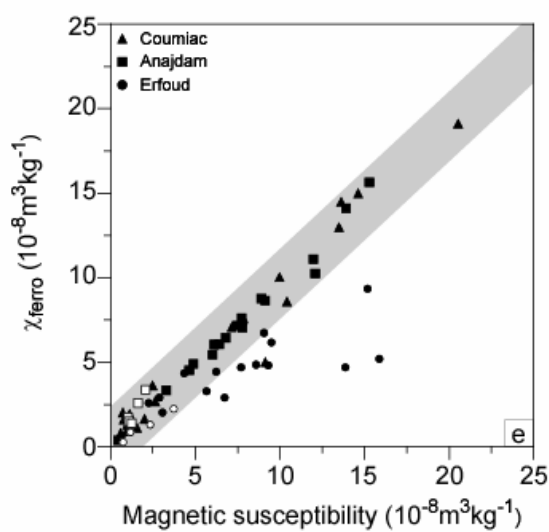
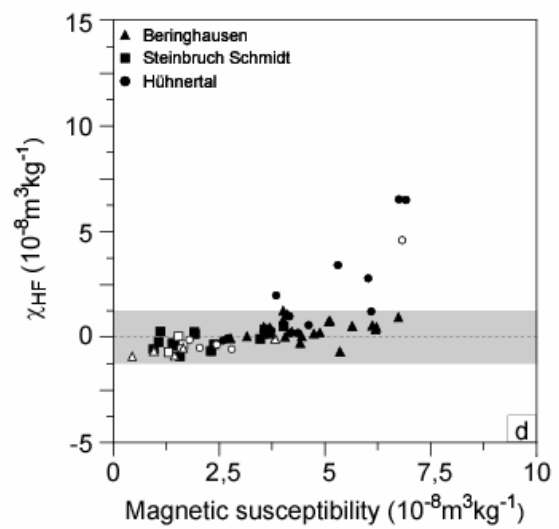
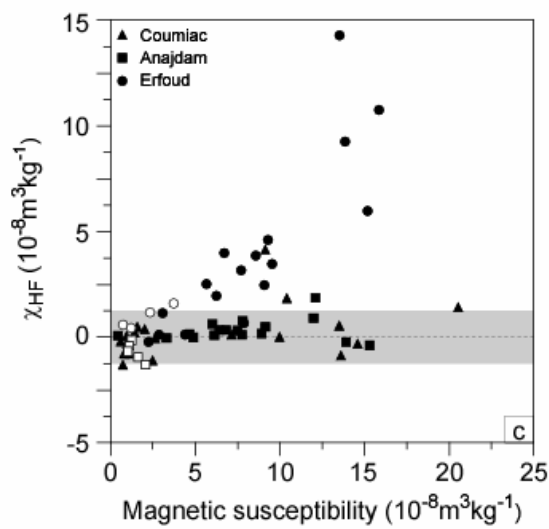
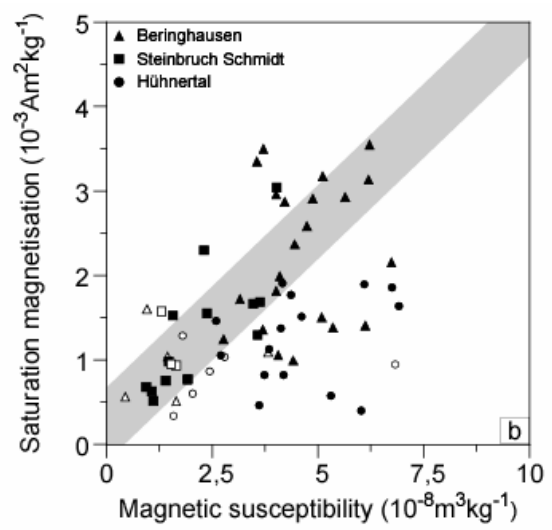
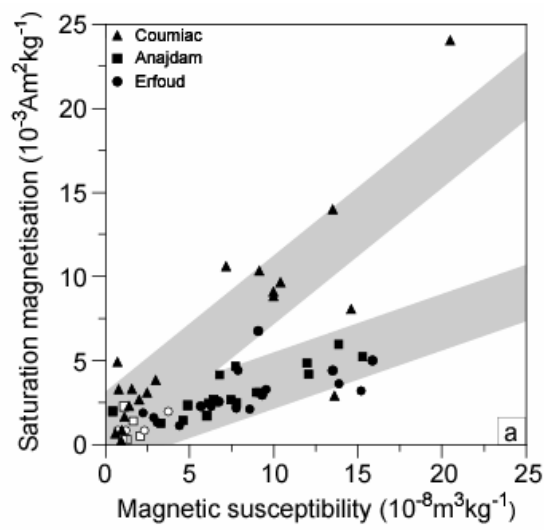
Magnetizations at saturation are globally low ( $M_s$  is generally lower than  $1.0 \times 10^{-2} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ) as usually observed in carbonate rocks (Borradaile et al., 1993). However, as observed for the magnetic susceptibility, saturation magnetization parameters display significantly higher values for the North Gondwana sections compared to the South Laurussia sections. Magnetizations at saturation are controlled only by the ferromagnetic *sensu lato*. contribution thus suggesting a globally higher amount of iron-rich mineral phases (dominantly iron oxides) in the North Gondwana sequences.



**Figure 7.** Four characteristic magnetic hysteresis loops from the Anajdam section (a, b) and from the Beringhausen section (c, d). Hysteresis loops of representative samples collected during the Late Frasnian Kellwasser timespan are presented in b. and c.; hysteresis loops representative of samples collected in other F-F periods are shown in a. and d. Note the peculiar diamagnetic behaviour of the matrix of the Kellwasser-type samples.

Such observation is not surprising taking into account the broad correlation of the measured saturation magnetizations and the magnetic susceptibilities as exemplified in the diagram of Figure 8. In the North Gondwana sections of Anajdam, Erfoud and Coumiac (**Figure 8a**), where  $\chi$  is relatively high, a good correlation is observed between  $\chi$  and  $M_s$ . The correlation coefficient  $r$  is about 0.80 for Coumiac and Anajdam and 0.74 for Erfoud. As our dataset for each section includes more than 20 measurements, a correlation coefficient value,  $r$ , greater than 0.65, can be considered as 99.9% significant. Such correlation suggests that the  $\chi$  signal is primarily controlled by the ferromagnetic *sensu lato* contribution. In more detail, it is possible to observe that the slope relating  $M_s$  and  $\chi$  significantly differs between Coumiac and the Moroccan sections suggesting slightly different mineralogical sources for the magnetic signal. For the South Laurussia sections, such correlation is much less pronounced owing to the much lower amplitudes of variations of both  $M_s$  and  $\chi$ . In Steinbruch Schmidt, a relatively good correlation is however noticed ( $r = 0.71$ ). In the other sections, the correlation coefficient is lower (0.35 in Hühnertal and 0.51 in Beringhausen tunnel) (**Figure 8b**). Thus, in some of the German sections, especially Hühnertal, the magnetic susceptibility signal is not totally controlled by the ferromagnetic contribution and the diamagnetic (mainly due to calcite) and paramagnetic contributions (mainly due to iron-bearing clay minerals or pyrite) are likely to participate, at least punctually, in the bulk magnetic susceptibility.

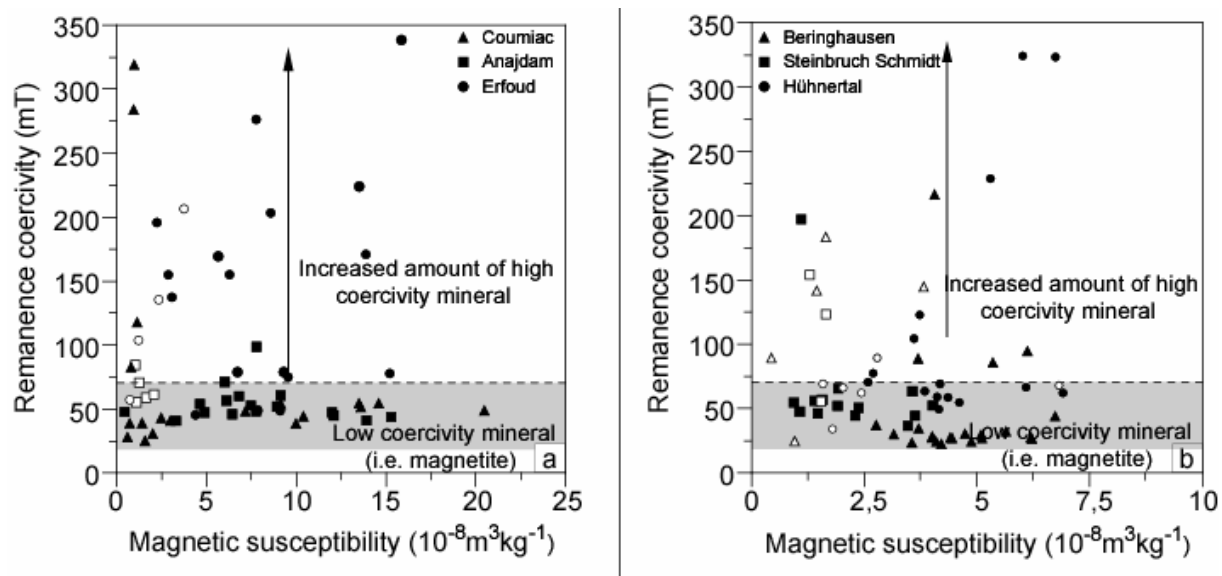
**Figure 8.** Some diagrams reporting different magnetic hysteresis parameters against the low-field magnetic susceptibility for selected samples from the North Gondwana sections (Erfoud, anajdam, Coumiac) (a, c, e) and from the South Laurussia sections (Beringhausen, Steinbruch Schmidt and Hühnertal) (b, d, f). Open symbols correspond to the samples collected in the Kellwasser horizons or their time-equivalent (Beringhausen). Magnetization at saturation ( $M_s$ ) vs. low-field magnetic susceptibility ( $\chi_{lf}$ ) (a and b). High-field magnetic susceptibility ( $\chi_{HF}$ ) vs. low-field magnetic susceptibility ( $\chi_{lf}$ ) (c and d). Ferromagnetic susceptibility ( $\chi_{ferro}$ ) vs. low-field magnetic susceptibility ( $\chi_{lf}$ ) (e and f).



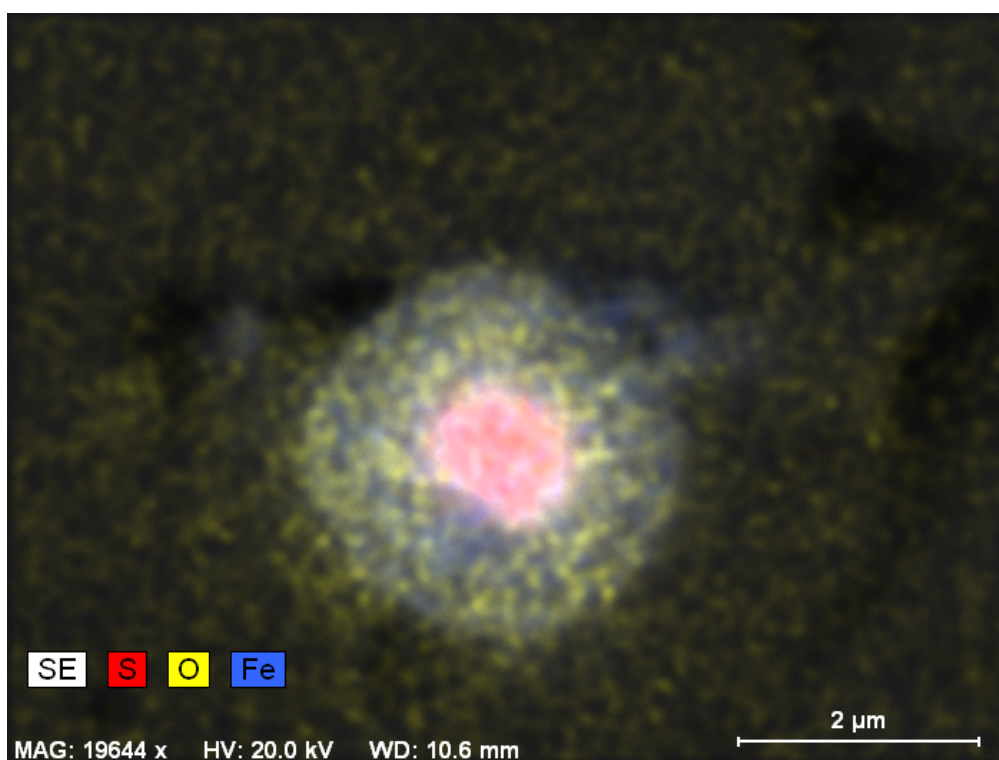
These preliminary observations can be slightly refined taking into account the values of the high-field magnetic susceptibility ( $\chi_{\text{HF}}$ ) and of the ferromagnetic susceptibility ( $\chi_{\text{ferro}}$ ) deduced from the hysteresis loops (**table 1** and **Figure 8**).  $\chi_{\text{HF}}$  provide a direct quantification of the combined paramagnetic and diamagnetic components of the rocks. Except very locally, the  $\chi_{\text{HF}}$  values are very low (generally below  $1.25 \times 10^{-8} \text{ Am}^2/\text{T/kg}$ ) (Fig 8c and d), indicating a general minor contribution of the matrix components to the bulk magnetic signal. On the other hand, a strongly significant linear correlation (slope close to 0,9 and  $r > 0,9$ ) can be established between  $\chi_{\text{ferro}}$  and  $\chi$  (**Figure 8e and f**) showing that the concentration in ferromagnetic minerals almost totally controls the variations of the magnetic susceptibility. Only the Erfoud section and, in a minor way, the Hühnertal section display noticeable paramagnetic components for samples with the highest magnetic susceptibilities (**Figure 8**). A clear correlation can be observed in these sections between  $\chi_{\text{HF}}$  and  $\chi$  ( $r > 0.8$ ). Considering other sections, a very subtle correlation can be observed ( $r < 0.5$ ) showing, however, that samples displaying high  $\chi$  values have a dominantly paramagnetic matrix whereas samples with low  $\chi$  values have a dominantly diamagnetic matrix. This behaviour is perfectly well exemplified by the samples collected within the KW horizons. As shown by the representative hysteresis curves of the Fig. 7 and the diagram of Fig. 8, these levels conspicuously display the highest diamagnetic contributions and the lowest magnetic susceptibilities. Such magnetic behaviour significantly departs from the general one that integrates a noticeable paramagnetic component (Figure 7 and **Figure 8**). As suggested by the carbonate concentration measurements presented for the different sections in Figures 5 and 6, these results thus show that the KW-type rocks are about pure carbonates with a certain amount of organic carbon but almost no detrital fraction of paramagnetic or ferromagnetic behaviour is present in such levels. In other parts of the sections, the paramagnetic component is significantly higher due to the relative increase of clay concentration in levels with high magnetic susceptibility. This mechanism is particularly evident for the Erfoud and Hühnertal sections where the magnetic signal is strongly influenced by the paramagnetic component. For these sections, the magnetic susceptibility is controlled by the combined contributions of para- and ferromagnetic mineral phases. For other sections such as Anajdam, Coumiac, Steinbruch Schmidt and Beringhausen Tunnel, the ferromagnetic *sensu lato* contribution is strongly dominant but globally covaries with the paramagnetic one.

The nature of the ferromagnetic *sensu lato* components has been investigated using measurements of the magnetization coercivity parameters  $B_c$  and  $B_{cr}$  (table 1 and 2). Samples, from the different sections under study, display frequently “wasp-waisted” loops, characteristic for a mixture of both low- and high-coercivity minerals (e.g., Jackson et al., 1990; Borradaile et al., 1993). Therefore, as a whole, coercivity values are highly variable (e.g.,  $B_{cr}$  values vary between 25 and 350 mT) depending on the relative amount of these both phases. If we go in more detail into the data, it is possible to observe that, in most of the sections under study, the coercivity values are globally low ( $B_{cr} < 70$  mT and  $B_c < 15$  mT) regardless of the  $\chi$  values (**Figure 9**). This pattern is particularly well exemplified in the Anajdam, Coumiac, Beringhausen Tunnel and Steinbruch Schmidt sections and suggest that, in most of the sections, the  $\chi$  variations are related to the varying concentration of a low coercivity mineral phase of magnetite type ( $Fe_3O_4$ ). For these sections, only few localized samples display higher coercivities. Among these few samples, a significant part correspond to samples collected within the KW horizons that have been shown to develop under disoxic to anoxic conditions (e.g. Joachimski and Buggisch, 1993; Bratton et al., 1999; Tribovillard et al., 2004b; Riquier et al., 2005). As exemplified by rock magnetic analyses in recent sapropel-type levels (e.g. Jelinowska et al., 1998; Roberts et al., 1999; Snowball and Torii, 2000, Passier et al., 2001), such highly reducing depositional conditions suggest that the high coercivity phase could be in these levels partly composed of ferromagnetic iron sulphides (Fe monosulfides) such as pyrrhotite ( $Fe_7S_8$  to  $Fe_{11}S_{12}$ ). However, remanent coercivities greater than 125 mT (the upper limit of remanence coercivity of pyrrhotite following Peters and Dekkers, 2003) indicate that a higher coercivity phase is also present in these samples. SEM observations carried out in representative samples from the black KW-type levels reveal the occurrence of hematite as the result of the partial oxidation of early diagenetic pyrite framboides (**Figure 10**). Pyrrhotite has not been identified on the analyzed thin sections but is possible to be present as submicron grains in association with organic matter. In any case, the very low values of both  $\chi$  and  $M_s$  in the KW-type levels show that these both high coercivity ferromagnetic phases are present only in very low amounts in the sections under study and thus do not noticeably disturb the magnetic signal.





**Figure 9.** Some diagrams reporting the coercivity of the remanence ( $H_{cr}$ ) versus the low-field magnetic susceptibility for selected samples from the North Gondwana sections (Erfoud, anajdam, Coumiac) (a) and from the South Laurussia sections (Beringhausen, Steinbruch Schmidt and Hühnertal) (b). Open symbols correspond to the samples collected in the Kellwasser horizons or their time-equivalent (Beringhausen).



**Figure 10.** Backscattered element map (BSE) showing the distribution in Fe (blue), S (red) and O (yellow) in a representative framboid of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) from the Upper Kellwasser horizon in Hühnertal (Harz mountains, Germany)(sample HT 39). Note the halo of oxydation, very likely formed of hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), around a S-rich residual core of pyrite.

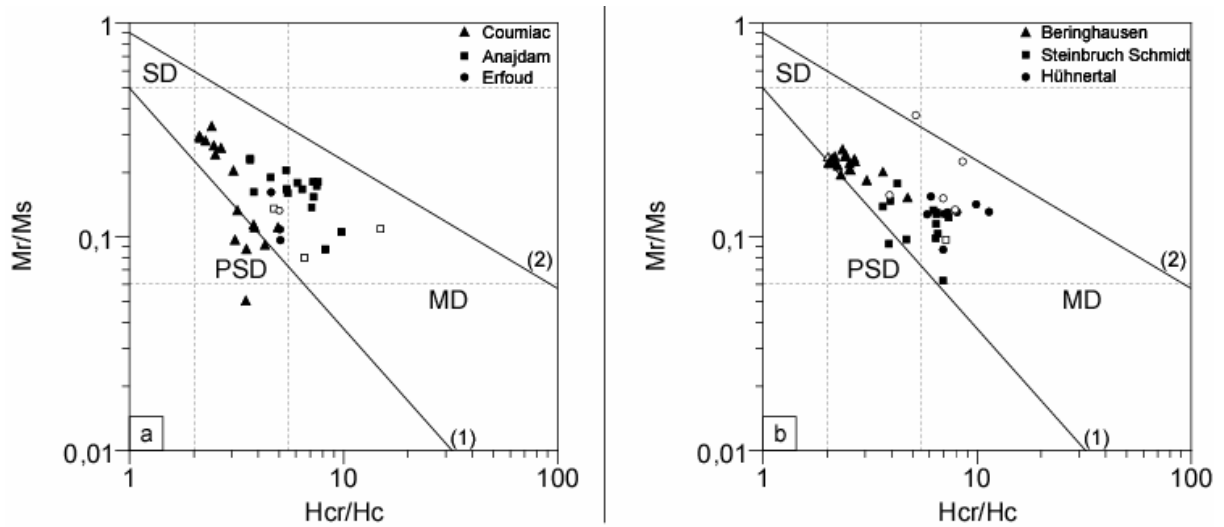
Only the Erfoud section displays general coercivities higher than 70 mT (globally between 125 and 350 mT). The Hühnertal section shows also a marked trend of high coercivities. For these sections, the coercivity increase is not restricted to the KW-type sedimentary facies. As usually observed in non-red limestone sequences (e.g. Heller, 1978; Lowrie and Heller, 1982; Borradaile et al., 1993), such pattern is likely to be due to the presence of significant amount of goethite, which denotes a noticeable weathering imprint on these both sections. During this process, the transformation of low-coercivity magnetite into high-coercivity goethite is likely to decrease the amplitude of the magnetic susceptibility changes and could thus explain the less well-defined magnetic susceptibility variations observed for these both sections.

Samples with magnetite as the main carrier of the magnetic susceptibility ( $H_{cr} < 70$  mT) have been plotted in a classical  $M_r/M_s$  versus  $B_{cr}/B_c$  graph (the classical Day-Fuller plot) (**Figure 11**) in order to evaluate the bulk grain-size of the ferromagnetic fraction (Day et al., 1977). For most of the sections, the  $M_r/M_s$  ratio ranges from 0.1 to 0.25 and the  $B_{cr}/B_c$  ratio from 2 to 10. Following boundary values established by Dunlop (1986) and recommended by Borradaile et al. (1993), the diagram points to a dominant coarse-grain magnetic fraction with pseudo-single domain (PSD) to multi-domain (MD) behaviours although some points display a slight shift compared to the reference boundaries. Such shift has been observed in other magnetic hysteresis studies of carbonate rocks (e.g., Borradaile et al., 1993; Katz et al., 2000) and, to our knowledge, has not received yet any satisfactory explanation. A slight contamination by goethite, which is characterized by significantly high  $B_{cr}/B_c$  values (Peters and Dekkers, 2003), could be a possible reason for such shift. In any case,  $M_r/M_s$  and  $B_{cr}/B_c$  values cluster in between the lines established by Channell and McCabe (1994) for diagenetically-induced remagnetized limestones and non remagnetized limestones (**Figure 11**). This observation suggests that the bulk magnetic properties of the whole low-coercivity ferromagnetic phase under study do not display the characters of classical authigenic magnetites developed during diagenetic processes. Therefore, the primary depositional ferromagnetic signal due to detrital magnetite is likely to have not been completely overprinted by the possible diagenetic enhancement of secondary magnetite. This point will be further considered in the following “Discussion” section.

To briefly summarize, results of the hysteresis loop analyses show that, in most of the sections under study (i.e., Coumiac, Anajdam, Beringhausen Tunnel, Steinbruch Schmidt), the variations in the magnetic susceptibility signal are controlled by the changes in the concentration of a low-coercivity ferromagnetic component of magnetite-type. For these sections, the

paramagnetic component, due mostly to clay minerals, is negligible, but globally varies in the same way than the ferromagnetic one. Samples with the lowest magnetic susceptibilities such as those collected in the KW horizons, display very low para- and ferromagnetic contributions. For these samples only, the diamagnetic component is significant in the bulk magnetic signal thus showing that these horizons are almost pure carbonates with a reduced amount of OM.

The Erfoud and Hühnertal sections display relatively exotic behaviours, the magnetic signal being partly controlled by mixed low- and high coercivity ferromagnetic phases as well as by a noticeable paramagnetic component. The high-coercivity phase is likely to be composed mainly of goethite as usually observed in non-red limestone sequences. These results point to a significant amount of rock weathering, which can potentially explain the roughly defined variations of the magnetic susceptibility signal, especially in the Erfoud section. In such situation, only the most significant variations, such as the magnetic susceptibility minimum in the Late Frasnian KW levels, can be unambiguously deciphered in the along-section record of the magnetic signal.



**Figure 11.** Day-Fuller plots ( $M_r/M_s$  vs.  $H_{cr}/H_c$ ) for the low-coercivity rock samples ( $H_{cr} < 70$  mT) from the Coumiac, Anajdam and Erfoud sections (a), and for the Beringhausen, Steinbruch Schmidt and Hühnertal sections (b). Ranges for SD (single domain), PSD (pseudo-single domain) and MD (multi-domain) grains are from Dunlop (1986). Empirical trends are shown for (1) unremagnetized and (2) diagenetically-induced remagnetized limestones (from Channell & McCabe, 1994).

## 4 DISCUSSION

### 4.1 *Possible impacts of diagenetic processes*

As previously mentioned, the magnetic susceptibility can provide a very good indicator of detrital input in ancient sedimentary rocks if not strongly altered by diagenetic or weathering processes (e.g., Ellwood et al., 2000). The F-F sections under study have all been significantly buried due to the combined effects of the Late Devonian-Early Carboniferous subsidence of the South Laurussian and North Gondwanian margins and of their subsequent integration into the Variscan orogenic wedge in the Upper Carboniferous times. Their exhumation and recent exposure is also possible to have influenced the magnetic signal through weathering processes leading to a certain component of oxidation of the iron-bearing mineral phases. The latter is potentially effective in the Erfoud section (and in a minor way in the Hühnertal section) where some noticeable amounts of high coercivity goethite are evidenced. For the other sections, late oxidation processes are only very local and dominantly associated with the OM-bearing KW horizons. This forms a certain paradox as these levels have been widely shown to be deposited under strongly reducing dysoxic conditions favouring extensive organic carbon burial (Joachimski and Buggisch, 1993; Bratton et al., 1999; Bond et al., 2004; Tribovillard et al., 2004b; Riquier et al., 2005). Such paradox can be explained by the selective oxidation of early diagenetic pyrite framboides (**Figure 10**), which were initially developed in dysoxic environments through reductive dissolution of iron-oxides (e.g., Machel, 1995; Snowball and Torii, 1999; Robinson et al., 2000; Tribovillard et al., 2002; Tribovillard et al., 2004a). Pyrite has been demonstrated to be particularly easy to destabilize and oxidize at low temperature (e.g., Bierens de Haan, 1991) and the pyrite-bearing KW horizons are thus much more sensitive to weathering processes than the magnetite-bearing carbonates forming the major part of the studied sections.

On the other hand, early diagenetic reductive dissolution of magnetite and associated pyrite formation in the OM-bearing black KW carbonate levels, can not be proposed as a significant process in the alteration of the primary detrital magnetic signal in these levels because the high-field magnetic susceptibility of the KW samples is strongly controlled by the diamagnetic component (**Figure 8**) and thus do not show any noticeable record of authigenic paramagnetic pyrite. Although present, pyrite is in a very reduced amount indicating that initial reactive iron due, at least partly, to the dissolution of detrital iron oxide, was also not

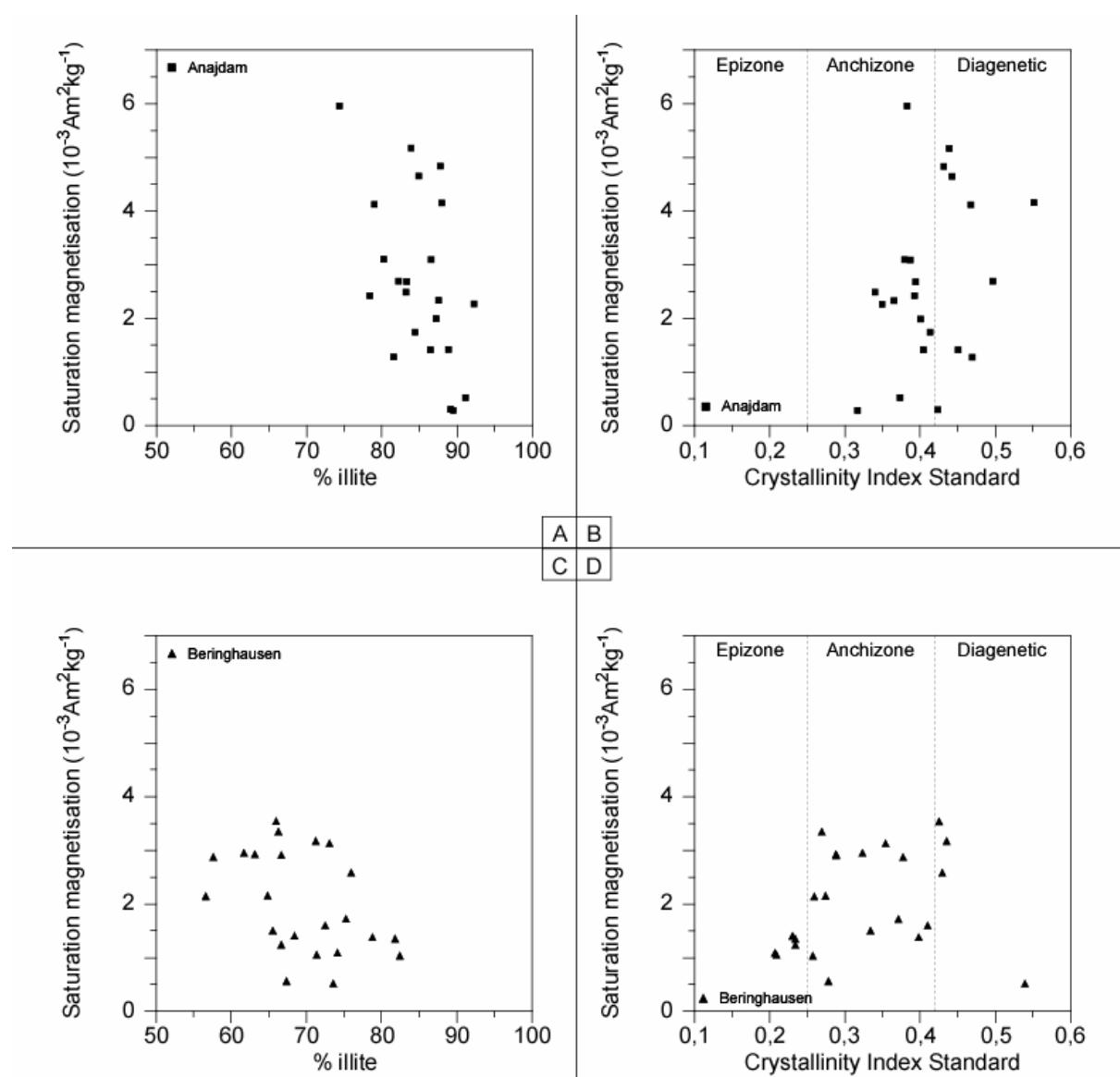
available in a significant amount. This suggests that detrital inputs were very restricted during the deposition of the KW horizons as also supported by the magnetic susceptibility lows observed in the KW-time equivalents, devoid of OM, in the Beringhausen Tunnel section.

Finally, to account for the possible diagenetic effects resulting for the burial, we studied the clay mineral assemblages for each section (a mean of 20 measurements by section) using X-ray diffraction measurements of the rock non-carbonated fraction characterized by grain size under 2  $\mu\text{m}$ . As presented in table 3, the clay assemblages in all the sections under study are dominantly composed of illite and chlorite (minimum 67%). Diagenesis-sensitive minerals, such as smectite or interlayered illite-smectite, are either absent or present in reduced amount suggesting a strong diagenetic imprint on the primary clay assemblages. Site-mean calibrated illite crystallinity values (CIS scale of Warr and Rice, 1994) oscillate between 0.31 in Hühnertal and Beringhausen and 0.78 in Coumiac (see table 3). Although this parameter can be somewhat influenced by the inherited crystallinity of detrital illite, some limits can be roughly defined for the transitions between different diagenetic zones i.e. 0.25 CIS scale for the base of the anchizone and 0.42 CIS scale for the base of the diagenetic zone (e.g. Warr and Rice, 1994). Following these boundary values, the clay mineralogical data indicate that the whole sections have been submitted to pronounced diagenetic conditions established within the highly diagenetic zone to the limit of the anchimetamorphic zone. As a whole, these data go in line with other diagenetic markers (for example the color alteration index of conodonts, e.g., Königshof, 2003; Dopieralska, 2003) showing that the maximum temperatures achieved during burial did not exceed about 250°C for the F-F sections under study.

Considering the magnetic signal evolution, such conditions are potentially inadequate for preserving a depositional signature. Indeed, the transformation of clays of smectite type into illite has been suggested to release reactive iron that can induce the formation of authigenic magnetite. The latter can potentially overprint or, at least, alter the primary detrital magnetic signal particularly regarding the remanent properties of magnetization (e.g. Katz et al., 2000; Zegers et al., 2003). A first argument denying such complete overprint of the detrital magnetic signal in the sections under study is provided by the  $M_r/M_s$  and  $B_{cr}/B_c$  ratios characterizing the low-coercivity magnetic phase. The latter, indeed, do not display the exact characters established for diagenetically-induced remagnetized limestones by Channell and McCabe (1994) (see **Figure 11**).

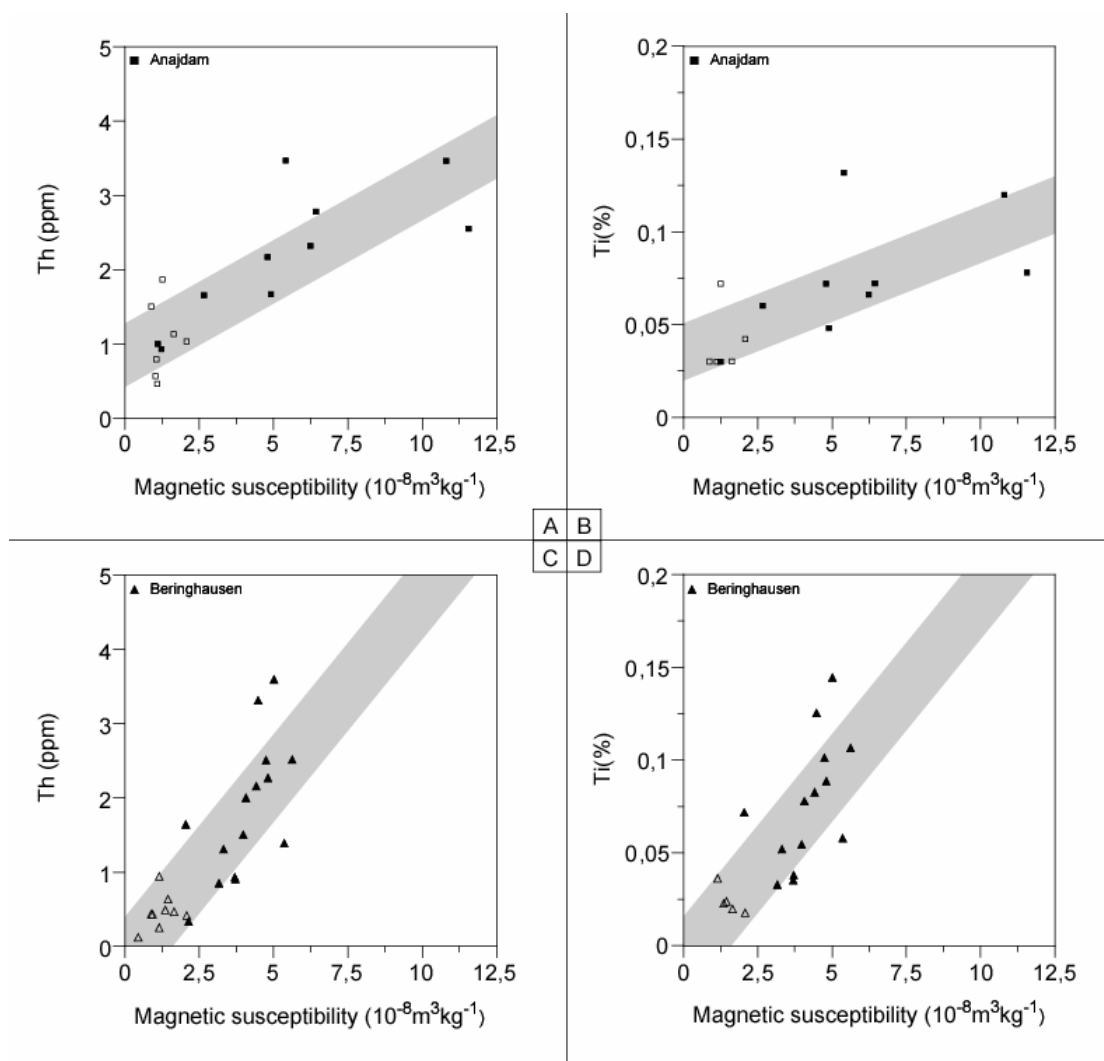
On the other hand, as shown in Fig. 12 for the representative Anajdam and Beringhausen Tunnel sections,  $M_s$ , that provides a first-order quantitative estimate of the magnetite

concentration, correlates neither with the standardized illite crystallinity index standard nor with the illite percentage. Conversely, a rather negative correlation can be roughly observed between  $M_s$  and the illite percentage. This shows that the possible illitisation that occurs during ongoing diagenesis is not accompanied by a significant increase in the magnetite concentration. No noticeable enhancement of the magnetic signal during diagenesis is thus noted here. This point can be easily considered when taking into account the very low clay content observed in the different sections studied and therefore, the very low amount of reactive iron available for the diagenetic formation of magnetite.



**Figure 12.** Magnetization at saturation  $M_s$  vs. the percentage of illite (into the clay fraction) for selected samples from the sections of Anajdam (a) and Beringhausen Tunnel (b). Magnetization at saturation  $M_s$  vs. calibrated values of illite crystallinity index (CIS) for selected samples from the sections of Anajdam (c) and Beringhausen Tunnel (d). Boundaries between the diagenetic zone, the anchizone and the epizone after Warr and Rice (1994). See text for discussion.

Such a poor control of diagenetic processes upon the magnetic signal is definitively attested by the correlation of the magnetic susceptibility data from the Anajdam and Beringhausen Tunnel representative sections with the corresponding Ti and Th contents, that are classically considered to be detrital indicators independent of diagenetically-induced remobilisation (**Figure 13**). These whole data thus clearly suggest that, although submitted to significant burial, the magnetic signal can be used as an indicator of the detrital input evolution in the F-F sections from Coumiac, Anajdam, Steinbruch Schmidt and Beringhausen Tunnel. This result corroborates previous magnetic susceptibility studies performed in Paleozoic carbonate rocks that showed a large-scale correlation of magnetic susceptibility curves through stratigraphic series, irrespective of the diagenetic history (Crick et al, 1997, 2002; Ellwood et al., 1999, 2000, 2001).



**Figure 13.** Th content (**a, c**) and Ti content (**b, d**) vs. the low-field magnetic susceptibility  $\chi_{lf}$  for selected samples from the sections of Anajdam (**a, b**) and Beringhausen Tunnel (**c, d**). Open symbols correspond to the samples collected in the Kellwasser horizons or their time-equivalent (Beringhausen). See text for discussion.

## 4.2 *Detrital input versus carbonate productivity at the Frasnian-Famennian transition and climatic implications*

The figure 14 reports synthetic magnetic susceptibility profiles for the 3 sections located along the South Laurussia margin (Beringhausen Tunnel, Steinbruch Schmidt, Hühner-tal) and for 2 sections from the North Gondwana margin (Coumiac, Anajdam). The Erfoud section was discarded due to the alteration of the magnetic signal by a significant weathering imprint. For comparison between sections, magnetic susceptibility data are plotted on an idealized stratigraphic sequence considering continuous deposition within specific conodont zones or sub-zones. This condition is obviously not completely full-filled in the sections under study thus possibly inducing a certain distortion of the magnetic susceptibility curves. This point is particularly crucial taking into account the basal Famennian *triangularis* zone that conspicuously display depositional hiatuses and frequent reworking (e.g. Isaacson et al., 1999; Piecha, 2002; Schülke et al., 2003; Veimarn et al., 2004). Apart from this specific stratigraphic zone, where the magnetic signal evolution is not well constrained, the magnetic susceptibility curves display a general consistency thus allowing the characterization of the large-scale variations of the detrital input versus the carbonate productivity through the Frasnian and the Famennian times.

The long-term decreasing trend of the magnetic susceptibility observed during most of Frasnian times can thus be interpreted as a general diminution of the detrital input along the passive margins of Laurussia and Gondwana through Frasnian times. This evolution is accentuated in the Late Frasnian KW levels that consistently display the lowest values of magnetic susceptibility. This period of minimum detrital input corresponds to an episod of enhanced carbonate productivity as shown by the maximum intensities of the diamagnetic component. Significant positive anomalies in the barium concentration (Tribovillard *et al.*, 2004b; Riquier *et al.*, 2005; Pujol *et al.*, in press), as well as the widespread occurrence of algal blooms in the KW-type horizons (e.g. Paris *et al.*, 1996; Gong *et al.*, 2002) corroborate such a high primary productivity in the Late Frasnian oceans.

Magnetic susceptibility profiles in Figure 14 all record environmental changes affecting marine realms close to the equator (between about 30°S and the equator) but the large-scale geographical extent of the observed variations however suggests that they are driven by factors of global significance. Such point is confirmed by the general correlation observed between the magnetic susceptibility evolution and the global scale sea-level fluctuations

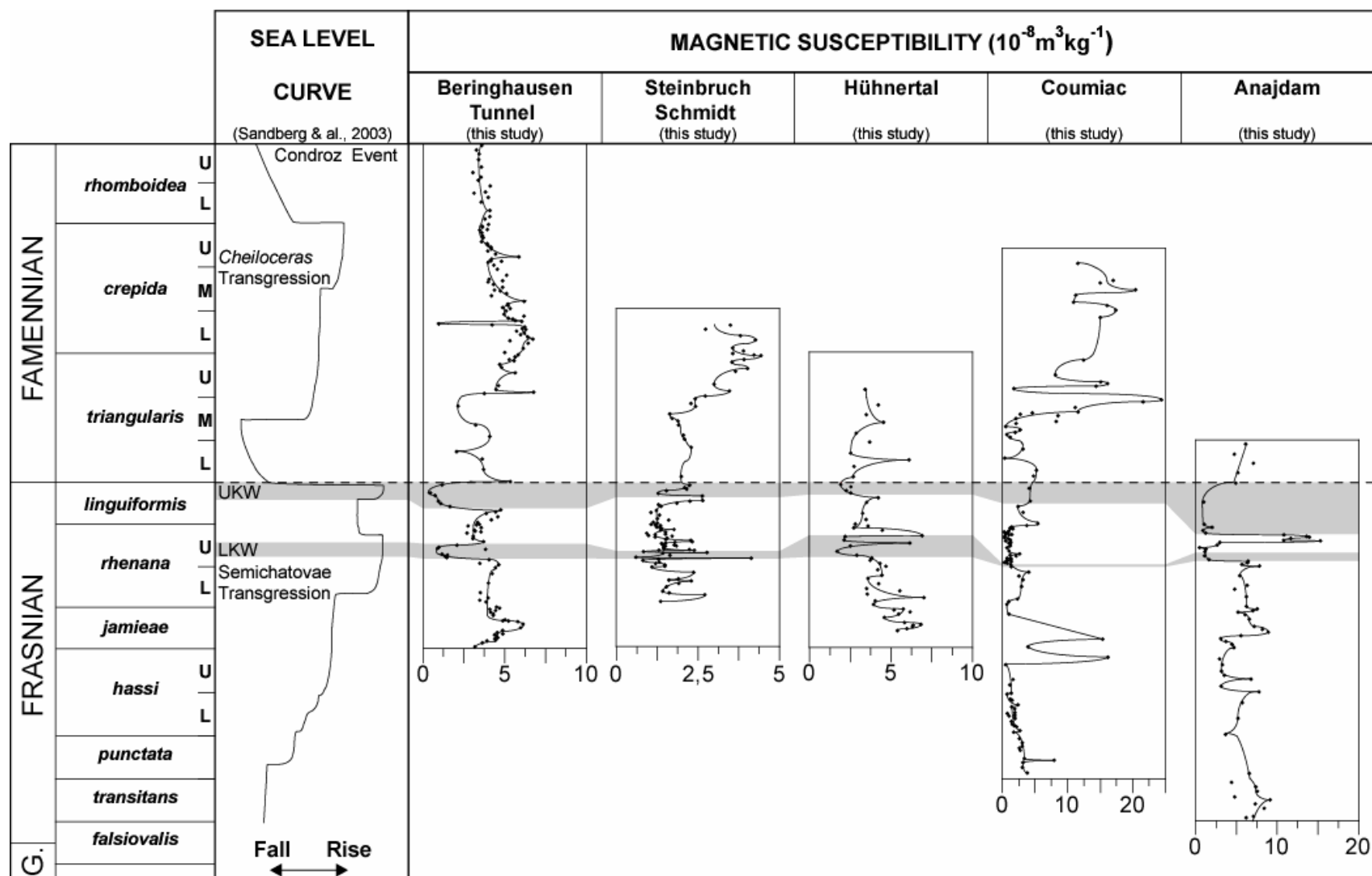


**(Figure 14).** The long-term Frasnian decrease in the basinal detrital input parallels a general sea-level rise with a maximum flooding period coeval with the deposition of the Late Frasnian KW horizons (e.g. Johnson et al., 1985; Devleeschouwer, 1999; Sandberg et al., 2002). Observed fluctuations of detrital input, carbonate productivity and sea-level suggest a strong climatic imprint on the evolution of marine environments with a significant warming trend through Frasnian times. Rising sea-level during gradual warming together with the increase of the mean temperatures of sea water and of the intensity of the precipitations are likely to reduce the basinal supply through the combined effects of the elevation of the erosional base level and the reduction of the mechanical erosion on land. By contrast, rock weathering is particularly enhanced in such conditions of elevated temperatures and precipitations (e.g., Francois et al., 1993; Gaillardet et al., 1999; Godderis and Joachimski, 2004). For example, in the Bay of Bengal and the Andaman sea, at sub-equatorial latitudes and in a paleogeographical situation relatively close to that of the N Gondwanian and S Laurussian margins in Late Devonian times, Colin et al. (1998) showed that chemical alteration of the Himalayas was particularly stimulated during recent interglacial stages compared to glacial ones by enhancement of the monsoon (and of the related precipitations). Such intense chemical erosion of rocks is expected to increase the nutrient release from continents and, in turn, the primary productivity in marine realms (e.g., Tribovillard et al., 2004b). This process is particularly efficient during periods of increased run-off, which is the case in Late Frasnian times due to the incipient uplift of the Eovariscan mountain belt (Averbuch et al., 2005). Such climatic and geodynamical effects could combine to induce the fertilization of Late Frasnian oceans together with the confinement of epicontinental basins thus resulting in the extensive burial of carbonates and organic carbon during the Lower and Upper KW periods (Tribovillard et al., 2004b; Averbuch et al., 2005). The latter form the two Frasnian climatic optima (tropical sea-surface temperatures above 30°C following recent  $\delta^{18}\text{O}$  data from Joachimski and Buggisch, 2002) characterized by high atmospheric  $\text{pCO}_2$ , peak transgressions and bottom-water anoxia propagating onto continental shelves.

The F-F boundary represents a significant break in this long-term Frasnian warming. As previously mentioned, the magnetic signal is by far too discontinuous to provide a precise record of the detrital input evolution in basal Famennian times due to the frequent hiatuses and sediment reworking occurring in the *triangularis* conodont zone as the result of a significant worldwide sea-level fall. However, a noticeable increasing trend of the magnetic susceptibility is visible in most of the studied sections at least from the base of the Upper *triangularis* zone onward. This suggests that the basal Famennian sea-level fall is associated with a

significant increase of the basinal detrital supply with a maximum situated approximatively around the Upper *triangularis*-Lower *crepida* conodont zones as shown by the sections from Beringhausen Tunnel, Steinbruch Schmidt and Coumiac. Together with the development of important siliciclastic depositional systems (e.g., Isaacson et al., 1999), these data document a general early Famennian enhancement of mechanical erosion on land coeval with a significant sea-level fall. The large-scale character of these mechanisms argues for a major cooling event extending at least from the base of the *triangularis* zone to the Lower *crepida* zone.

Evolutions in both the detrital input and carbonate productivity, emphasized by the magnetic susceptibility curves, thus corroborate results of the  $\delta^{18}\text{O}$  record of marine conodonts apatite (Joachimski and Buggisch, 2002; Joachimski et al., 2004) which document a decrease of about 5°C in the mean equatorial sea-surface temperatures at the F-F boundary. They furthermore go in line with cooling evidences provided by the miospore diversity evolution on continents (Streel et al., 2000). Although no direct evidences for ice caps onto Gondwana have so far been documented, the significant worldwide sea-level fall and the related increase in continental mechanical erosion observed at the base of the Famennian could be interpreted as the primary markers of the incipient Late Devonian-Carboniferous ice age. The presented data thus suggest that the F-F boundary is likely to represent an abrupt climatic transition between an Early-Middle Devonian greenhouse and a Late Devonian-Carboniferous icehouse world.



**Figure 14.** Synthetic profiles showing the variations of the magnetic susceptibility signal for the different studied sections through time. A scheme of the Upper Devonian sea-level fluctuations (modified from Sandberg *et al.*, 2002) is reported for comparison. Note the general correlation of both signals.

## CONCLUSION

In this study, along-section rock magnetic measurements (magnetic susceptibility and hysteresis curves), carried out in six distant carbonated F-F boundary sections, deposited in platform setting within two different oceanic realms, are shown to provide a record of the evolution of the basinal detrital inputs and of the marine carbonate productivity through Frasnian and Lower Famennian times. Although submitted to different burial history and diagenetic conditions, consistent long-term trends are observed in the magnetic signal evolution from the studied sections. The Frasnian times are characterized by a gradual long-term decreasing trend of the magnetic susceptibility whereas the Early Famennian records a significant increasing trend with particularly high values compared to the Frasnian background. In more detail, the Late Frasnian Lower and Upper KW events, known to be the time for an important burial of organic carbon (e.g. Joachimski et al., 2002), represent the intervals with the lowest magnetic susceptibility values. These minima are recorded throughout the sections and are independent on the presence of OM thus suggesting a large-scale depletion in the sedimentary paramagnetic and ferromagnetic elements.

Measurements of magnetic hysteresis parameters show that, in most of the sections (i.e. Beringhausen, Steinbruch Schmidt, Coumiac, Anajdam), the magnetic susceptibility is controlled by the ferromagnetic *s.l.* contribution. Although not dominant, the paramagnetic contribution (due mostly to the clayey component) globally varies in the same manner than the ferromagnetic one. This ferromagnetic component is dominantly composed of a low-coercivity mineral phase of magnetite-type with episodically a minor contribution of high-coercivity hematite or goethite depending on the sedimentary level. Goethite is present significantly only in the Erfoud section and, in a minor way, in the Hühnertal sequence, thus documenting a noticeable weathering imprint only for these both sections.

In most of the sections under study, the magnetic susceptibility variations are thus shown to relate to the varying concentration of magnetite grains and, in a minor way, of clays, both concentrations being associated to the initially detrital rock fraction. (1) The absence of relationship observed between the magnetization at saturation  $M_s$  (a proxy of the magnetite concentration) and the illite concentration and crystallinity, and (2) the global correlation of the magnetic susceptibility with the Ti and Th contents suggest that the effects of late diagenesis during the burial of sedimentary sequences, are relatively moderate on the magnetic signal. In the carbonate rocks under study, the, primary depositional, magnetic signal has thus not been significantly altered by post-depositional diagenetic processes.

The F-F boundary can therefore be regarded as a period of major change in the basinal detrital input and marine carbonate productivity. During the Frasnian times, a gradual decrease of detrital input is recorded along the passive margins of Laurussia and Gondwana whereas during the Early Famennian, the concentration of detrital elements tends to increase, reaching maxima within the Late *triangularis*-Early *crepida* zones. As widely observed, the Late Frasnian Kellwasser events correspond to periods of particularly reduced detrital influx and correlatively, enhanced marine productivity, inducing the intense burial of carbonates and organic carbon along the Laurussian and Gondwanian margins.

This evolution in the basinal detrital input, deduced from distant F-F sections, can be paralleled to the scheme of global sea-level fluctuations thus arguing for the climate to be the major driving factor of the observed changes. Climatically-induced variations in the relative amounts of chemical versus mechanical erosion on continents as well as the changes in erosional base level can be regarded as the main parameters controlling the observed evolution of detrital influx. Our results argue for a drastic climatic change at the F-F boundary resulting in the transition between a Late Frasnian Kellwasser climatic optima with a related high sea-level and the enhancement of the marine primary productivity, and a basal Famennian cooling event, characterized by a major sea-level fall and the reactivation of mechanical erosion on land. Although no glaciations are so far evidenced at that peculiar time on the southern Gondwana, rock magnetic data argue for the F-F boundary to represent a first cooling step towards the Late Famennian glaciation event. This well-known environmental crisis can thus be considered as the abrupt climatic transition between an Early-Middle Devonian greenhouse and a Late Devonian-Carboniferous icehouse period.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study has been funded by the Eclipse program of the C.N.R.S.-I.N.S.U. (leader: O. Averbuch) and is a contribution of the UMR PBDS 8110. We greatly thank C. Kissel and V. Scao for providing access to the Micromag equipment at the Palaeomagnetic Laboratory in LSCE (Gif sur Yvette), as well as J. Morel for the ICP analyses in CRPG (Nancy). We also thank M. Frere, P. Recourt, L.M. Bernard and D. Malengros for assistance with X-ray analyses in Lille. We gratefully acknowledge A. Pr  at, A. Herbosch, I. Berra, A. El Albani, N. Lazreq, S. Chakiri, L. Baidder, C. Crônier and A. Riboulleau for their participations to the field work and rock sampling in S. France, Germany or Morocco.

Table 1.

Magnetic susceptibility values and hysteresis parameters for the Coumiac (CM), Anajdam (AN), and Erfoud (ER) sections. Shaded intervals correspond to the KW horizons.

N° éch.	Depth (m)	Magnetic susceptibility			Magnetization parameters			Coercivity parameters		
		$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$\chi_{hf}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$\chi_{ferro}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$M_s$ ( $10^{-4}$ Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r$ ( $10^{-4}$ Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r/M_s$	$B_c$ (mT)	$B_{cr}$ (mT)	$B_{cr}/B_c$
CM 5d	3,45	2,50	-1,11	3,61	30,83	3,50	0,114	11,4	43,3	3,80
CM 8a	6,05	1,42	0,22	1,20	22,97	3,05	0,133	12,2	39,1	3,20
CM 9c	7,00	1,58	0,48	1,10	33,06	3,20	0,097	8,06	25,1	3,11
CM 10c	8,25	2,02	0,37	1,65	26,76	2,34	0,087	8,75	30,7	3,51
CM 14b	11,25	13,64	-0,86	14,50	29,0	3,20	0,110	10,4	51,5	4,95
CM 20-21	15,15	0,81	-0,80	1,61	32,77	6,72	0,205	17,1	82,6	4,83
CM 23e	16,70	0,96	0,05	0,91	2,14	0,48	0,223	25,1	284	11,31
CM 24ds	17,08	0,98	-0,32	1,30	8,53	1,71	0,200	18,5	319	17,24
CM 27	18,55	1,14	-0,78	1,92	16,43	2,36	0,143	19,2	118	6,15
CM 29ds	19,30	0,73	-1,30	2,03	49,06	5,41	0,110	10,1	38,9	3,85
CM 32fe	20,50	2,64	-0,04	2,68	38,28	3,52	0,092	9,53	40,9	4,29
CM 32am	20,85	0,59	-0,21	0,80	6,69	0,34	0,050	8,02	28,1	3,50
CM 32em	21,80	7,18	0,11	7,07	105,9	25,6	0,242	19,1	48,3	2,53
CM 33bs	22,60	20,53	1,42	19,11	240,3	64,3	0,268	19,7	49	2,49
CM 34bi	23,50	13,50	0,53	12,97	139,8	36,2	0,259	20,3	54,4	2,68
CM 35am1	24,00	10,0	-0,03	10,03	90,74	26,3	0,290	18,2	39	2,14
CM 35am2	24,10	10,0	-0,03	10,03	88,42	26,11	0,295	18,3	38,9	2,13
CM 36as	24,85	10,42	1,85	8,57	96,61	27,26	0,282	19,6	44,6	2,28
CM 38b	26,87	14,63	-0,35	14,98	80,31	16,38	0,204	17,9	54,6	3,05
CM 39a	28,05	9,15	4,15	5,00	103,5	34,04	0,329	22,3	54	2,42
AN 09	0,65	12,10	1,86	10,24	41,6	9,54	0,229	12,28	44,92	3,66
AN 16	1,09	12,00	0,90	11,10	48,3	11,2	0,233	12,89	47,23	3,66
AN 21	1,42	6,04	0,59	5,45	17,4	3,03	0,174	9,447	70,92	7,51
AN 29	1,68	9,13	0,49	8,64	30,9	6,36	0,206	11,17	60,21	5,39
AN 38	2,07	7,75	0,14	7,61	46,5	8,38	0,180	7,915	48,08	6,07
AN 40	2,25	6,81	0,35	6,46	41,1	7,45	0,181	8,342	59,91	7,18
AN 43	2,45	3,32	-0,02	3,34	12,8	2,07	0,162	10,63	40,36	3,80
AN 46	2,70	4,66	0,14	4,52	14,2	2,28	0,161	9,807	53,84	5,49
AN 51	3,08	8,93	0,17	8,76	31,0	3,27	0,105	5,285	51,63	9,77
AN 58	3,65	7,49	0,31	7,18	26,8	4,12	0,154	7,202	52,22	7,25
AN 64	4,01	7,78	0,75	7,03	24,9	3,98	0,160	10,88	98,80	9,08
AN 67	4,17	6,43	0,35	6,08	26,8	5,12	0,191	9,988	45,85	4,59
AN 68	4,22	1,63	-0,96	2,59	14,1	1,92	0,136	12,4	58,49	4,72
AN 69	4,35	1,09	-0,42	1,51	22,6	1,72	0,109	8,304	55,18	14,95
AN 72	4,64	0,45	0,07	0,38	19,9	3,60	0,181	6,286	47,45	7,55
AN 75	4,86	15,26	-0,40	15,66	51,7	8,67	0,168	6,798	43,49	6,40
AN 78	4,98	13,90	-0,20	14,10	59,6	9,97	0,167	7,563	41,08	5,43
AN 81	5,12	1,26	-0,14	1,40	3,0	0,57	0,188	13	70,60	5,43
AN 83	5,32	2,07	-1,31	3,38	5,2	0,41	0,080	9,309	61,04	6,56
AN 85	5,51	1,05	-0,68	1,73	2,8	0,61	0,219	7,931	83,79	10,56
AN 86	5,57	4,89	0,00	4,89	23,3	3,20	0,137	6,615	46,94	7,10
AN 90	5,90	6,13	0,11	6,02	2,42	2,12	0,088	6,816	56,18	8,24

Table 1 (Continued)

N° éch.	Depth (m)	Magnetic susceptibility			Magnetization parameters			Coercivity parameters		
		$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$\chi_{hf}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$\chi_{ferro}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$M_s$ ( $10^{-4}$ Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r$ ( $10^{-4}$ Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r/M_s$	$B_c$ (mT)	$B_{cr}$ (mT)	$B_{cr}/B_c$
ER 357	0,05	2,30	-0,25	2,55	18,75	5,02	0,268	27,06	194,9	7,20
ER 365	1,48	6,30	1,91	4,39	22,71	4,62	0,203	20,07	154,2	7,68
ER 370	2,03	4,39	0,08	4,31	10,81	1,16	0,107	8,844	44,99	5,09
ER 375	2,97	13,90	9,23	4,67	35,55	5,28	0,148	15,87	170,2	10,72
ER 381	3,94	2,93	0,09	2,84	16,16	3,35	0,207	21,56	154,2	7,15
ER 386	4,37	8,64	3,81	4,83	20,88	4,25	0,203	16,45	202,5	12,31
ER 388	4,52	13,57	14,25	-0,68	43,81	5,28	0,121	15,35	223,2	14,54
ER 396	5,55	9,37	4,58	4,79	29,24	3,71	0,127	8,212	78,44	9,55
ER 399 bis	6,11	7,93	0,59	7,34	44,11	7,04	0,160	10,34	47,94	4,64
ER 400	6,28	0,79	0,56	0,22	8,13	1,07	0,132	11,2	56,79	5,07
ER 402	6,47	1,22	0,40	0,81	8,09	1,22	0,151	15,49	104	6,71
ER 403	6,64	2,38	1,13	1,25	7,90	1,34	0,169	15,39	135,1	8,78
ER 406	7,06	3,76	1,56	2,20	19,12	8,25	0,432	102,9	206	2,00
ER 407	7,33	15,22	5,92	9,30	31,34	5,12	0,163	9,941	76,87	7,73
ER 203	7,79	6,80	3,93	2,87	25,15	5,99	0,238	30,03	78,44	2,61
ER 206	8,38	3,10	1,12	1,98	12,62	2,18	0,172	17	136,4	8,02
ER 213	9,03	7,76	3,11	4,65	21,33	4,98	0,233	24,2	275,9	11,40
ER 216	9,40	15,91	10,74	5,17	49,67	19,94	0,401	114,9	337,1	2,93
ER 218	9,71	9,11	2,41	6,70	66,89	6,40	0,096	9,361	47,83	5,11
ER 221	10,00	5,73	2,50	3,23	22,33	5,47	0,245	21,77	168,3	7,73
ER 224	10,41	9,55	3,42	6,13	32,26	6,77	0,210	18,22	74,43	4,09

Notes:  $\chi_{lf}$ : low-field magnetic susceptibility,  $\chi_{hf}$ : high-field magnetic susceptibility,  $\chi_{ferro}$ : ferromagnetic susceptibility,  $M_s$ : saturation magnetization,  $M_r$ : saturation remanence,  $B_c$ : coercivity and  $B_{cr}$ : coercivity of remanence

Table 2:

Magnetic susceptibility values and hysteresis parameters for the Beringhausen Tunnel (BE), Steinbruch Schmidt (SQ), and Hühnertal (HT) sections. Shaded intervals correspond to the KW horizons.

N° éch.	Depth (m)	Magnetic susceptibility			Magnetization parameters			Coercivity parameters		
		$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$\chi_{hf}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$\chi_{ferro}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$M_s$ ( $10^{-4}$ Am <sup>2</sup> /k g)	$M_r$ ( $10^{-4}$ Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r/M_s$	$B_c$ (mT)	$B_{cr}$ (mT)	$B_{cr}/B_c$
BE 250	0,80	3,15	0,04	3,11	17,2	3,81	0,221	11,82	30,03	2,54
BE 240	2,25	4,88	0,21	4,67	29,1	5,71	0,196	10,4	24,06	2,31
BE 238	2,85	6,11	0,52	5,59	14,1	2,00	0,142	7,685	94,37	12,3
BE 230	4,00	4,45	0,02	4,43	23,7	4,37	0,184	8,826	26,93	3,05
BE 220	4,70	4,41	-0,28	4,69	9,9	2,41	0,243	11,21	27,38	2,44
BE 217	5,10	4,06	0,00	4,06	10,5	2,28	0,217	12,04	216,6	18,0
BE 216	5,20	1,45	-0,87	2,32	10,4	1,94	0,186	13,66	141,7	10,4
BE 212	5,70	3,82	-0,10	3,92	10,9	1,60	0,147	6,513	145	22,3
BE 210	5,82	0,96	-0,66	1,62	16,0	3,80	0,237	12,29	24,8	2,02
BE 208	6,15	3,70	0,41	3,29	13,6	2,77	0,204	15,43	88,93	5,76
BE 001	7,05	2,77	-0,06	2,83	12,4	2,51	0,201	10,22	37,05	3,63
BE 008	7,55	4,74	0,15	4,59	25,9	6,14	0,237	12,64	30,42	2,41
BE 009	7,65	1,65	-0,51	2,16	5,2	1,03	0,199	17,04	183,6	10,8
BE 013	8,04	0,44	-0,89	1,33	5,7	0,66	0,117	12,03	89,47	7,44
BE 015	8,35	5,36	-0,65	6,01	13,8	1,91	0,138	7,716	85,72	11,1
BE 016	8,55	3,71	0,15	3,56	34,9	5,31	0,152	7,193	34,23	4,76
BE 026	10,07	5,64	0,52	5,12	29,3	6,79	0,232	11,98	32,04	2,67
BE 036	11,30	6,73	0,93	5,80	21,5	4,65	0,216	11,86	44,02	2,24
BE 042	11,87	6,21	0,45	5,76	35,5	7,36	0,207	10,79	26,55	2,54
BE 049	12,40	6,20	0,37	5,83	31,4	6,42	0,205	10,68	27,39	2,56
BE 058	13,37	5,11	0,78	4,33	31,7	7,10	0,224	12,28	26,88	2,19
BE 066	14,07	5,09	0,74	4,35	15,0	3,40	0,226	10,92	29,42	2,69
BE 072	14,85	4,20	0,23	3,97	28,7	6,71	0,233	10,79	22,64	2,10
BE 081	15,82	3,56	0,43	3,13	33,5	7,47	0,223	11,44	23,24	2,03
BE 089	16,80	4,01	0,82	3,19	29,6	7,06	0,239	12,97	28,21	2,18
BE 096	17,45	4,10	1,07	3,03	19,9	4,41	0,222	11,88	24,31	2,05
BE 105	18,12	4,01	1,24	2,77	18,2	4,67	0,257	11,62	27,31	2,35
BE 114	19,14	3,88	1,11	2,77	21,5	4,77	0,222	11,33	27,6	2,44
SQ 14	1,80	1,92	0,14	1,78	7,8	0,99	0,128	10,1	65,6	6,50
SQ 16	1,94	1,11	0,24	0,87	5,2	1,09	0,211	21,8	197	9,04
SQ 21	2,36	1,29	-0,72	2,01	15,7	4,79	0,304	31,3	154	4,92
SQ 24	2,60	1,65	-0,39	2,03	9,4	2,05	0,218	22,6	123	5,44
SQ 29	2,88	2,38	-0,36	2,75	15,5	2,76	0,178	11,9	50,5	4,24
SQ 33	3,08	1,47	-0,43	1,90	9,8	0,91	0,093	7,58	46,2	3,88
SQ 38	3,32	1,39	-0,30	1,70	7,6	0,93	0,123	8,75	55,9	7,37
SQ 46	3,66	1,58	-0,90	2,48	15,3	1,98	0,130	8,45	56,8	6,49
SQ 53	3,96	0,94	-0,57	1,51	6,8	0,78	0,115	10,2	54,6	6,46
SQ 63	4,52	1,07	-0,24	1,31	6,3	0,61	0,097	7,76	47,7	4,68
SQ 80	5,44	1,54	0,02	1,51	9,6	0,93	0,097	9,37	55,5	7,15



Table 2 (continued)

N° éch.	Depth (m)	Magnetic susceptibility			Magnetization parameters			Coercivity parameters		
		$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$\chi_{hf}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$\chi_{ferro}$ ( $10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	$M_s$ ( $10^{-4}$ Am <sup>2</sup> /k g)	$M_r$ ( $10^{-4}$ Am <sup>2</sup> /kg)	$M_r/M_s$	$B_c$ (mT)	$B_{cr}$ (mT)	$B_{cr}/B_c$
SQ 85	5,92	2,30	-0,68	2,98	23,0	1,43	0,062	6,40	44,5	6,95
SQ 91	6,36	1,91	0,23	1,68	7,7	0,80	0,104	7,94	52,0	6,55
SQ 99	7,24	3,47	-0,09	3,56	16,7	2,31	0,139	10,0	36,3	3,63
SQ 103	7,72	3,64	0,21	3,43	16,8	2,49	0,148	11,3	44,5	3,94
SQ 104	7,80	4,02	0,51	3,51	30,4	3,00	0,099	8,17	52,4	6,41
SQ 109	8,16	3,58	0,37	3,21	12,9	1,72	0,133	10,1	63,2	6,26
HT 01	0,015	5,31	3,38	1,93	5,7	0,56	0,098	10,16	228,2	22,46
HT 05	0,13	6,76	6,50	0,27	18,5	3,37	0,182	33,30	322,7	9,69
HT 09	0,37	6,10	1,16	4,95	19,0	2,67	0,141	6,58	65,92	10,02
HT 11	0,50	3,86	1,95	1,92	11,3	1,73	0,154	10,23	62,86	6,14
HT 13	0,58	6,92	6,46	0,46	16,4	1,41	0,086	8,76	61,45	7,02
HT 17	0,75	4,20	0,01	4,08	8,2	1,06	0,130	5,95	68,61	11,52
HT 21	0,96	4,63	0,54	4,09	15,1	1,91	0,127	7,60	54,03	7,11
HT 24	1,13	3,75	0,22	3,53	8,2	1,39	0,170	8,00	122,2	15,28
HT 25	1,18	2,81	-0,59	3,40	10,3	1,97	0,190	11,56	89	7,70
HT 26	1,26	1,60	-0,58	2,18	3,3	1,23	0,367	13,07	68,51	5,24
HT 29	1,49	2,05	-0,55	2,60	6,0	1,34	0,223	7,57	65,76	8,69
HT 31	1,58	6,84	4,55	2,29	9,4	1,25	0,133	8,45	67,33	7,97
HT 32	1,69	4,38	0,13	4,25	17,7	2,28	0,129	7,86	58,03	7,39
HT 35	1,81	2,71	-0,10	2,82	10,5	1,56	0,148	7,06	76,99	10,90
HT 37b	2,05	4,17	0,97	3,20	19,0	2,40	0,126	8,30	48,99	5,91
HT 38	2,09	2,45	-0,40	2,85	8,6	1,30	0,150	8,79	61,87	7,04
HT 39c	2,16	1,82	-0,16	1,98	12,8	2,00	0,156	8,46	33,43	3,95
HT 40	2,21	2,60	-0,21	2,81	14,6	1,18	0,081	4,63	70,14	15,16
HT 42	2,31	6,04	2,74	3,29	4,0	0,46	0,115	4,65	323,5	69,60

Notes:  $\chi_{lf}$ : low-field magnetic susceptibility,  $\chi_{hf}$ : high-field magnetic susceptibility,  $\chi_{ferro}$ : ferromagnetic susceptibility,  $M_s$ : saturation magnetization,  $M_r$ : saturation remanence,  $B_c$ : coercivity and  $B_{cr}$ : coercivity of remanence

Table 3.

Average values of Crystallinity Index Standard (CIS) data and clay mineralogical assemblages for studied sections.

	<b>Beringhausen Tunnel</b>	<b>Steinbruch Schmidt</b>	<b>Hühnertal</b>	<b>Coumiac</b>	<b>Anajdam</b>	<b>Erfoud</b>
<b>CIS</b>	0.31	0.47	0.31	0.78	0.44	0.49
<b>Clay contents (%)</b>						
<i>Illite</i>	68	66	83	88	86	30
<i>Chlorite</i>	28	1	15	0	12	50
<i>Kaolinite</i>	2	31	1	10	2	15
<i>Smectite</i>	1	0	0.5	1	0	1
<i>Inter-stratified</i>	1	2	0.5	1	0	4



# **CHAPITRE VI.**

**Productivité et conditions réductrices**

**en eaux profondes,**

**à la limite Frasnien-Famennien,**

**des deux côtés de la chaîne éovarisque:**

**contraintes par la géochimie des éléments traces**



## RESUME

L'extinction en masse à la limite Frasnien-Famennien (Dévonien terminal) coïncide, dans de nombreux endroits du globe, avec le dépôt d'horizons sédimentaires riches en Corg: les horizons Kellwasser. Quatre coupes, enregistrant cette limite et correspondant à des environnements de type plate-forme à bassin, et situées dans des régions géologiques distantes (Maroc, Allemagne, France), ont été analysées par les méthodes de géochimie inorganique, en particulier par l'étude des variations en éléments traces (marqueurs de productivité et de conditions réductrices). Cette étude a été réalisée pour déterminer les environnements de dépôt durant la formation des horizons Kellwasser. Les rapports Ni/Co, V/Cr, U/Th et V/(V+Ni), ainsi que les concentrations des éléments traces marqueurs de conditions réductrices indiquent que des conditions appauvries en oxygène se sont mise en place durant la formation des horizons Kellwasser.

Au niveau des environnements de plates-formes, les conditions dysoxyques semblent être limitées au Frasnien terminal. Dans les environnements de bassins, l'appauvrissement en oxygène était plus important et persiste jusqu'au cours du Famennien basal. Les enrichissements en Ba, Cu et Ni, qui sont aussi limités au Frasnien terminal, quel que soit l'environnement, indiquent que la productivité primaire en surface était relativement forte et que la matière organique a pu s'accumuler, en particulier dans les environnements les plus profonds. La distribution stratigraphique de nombreux marqueurs géochimiques est liée avec deux excursions positives du signal isotopique du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ , qui témoignent d'une hausse de l'enfouissement de matière organique.

Les conditions réductrices résultent probablement d'une forte productivité des écosystèmes marins du Dévonien terminal. L'apport important en nutriments provient vraisemblablement du recyclage biogéochimique des nutriments et/ou de l'altération continentale. Associés à d'autres facteurs, tels que des fluctuations rapides du niveau marin et des changements climatiques, l'appauvrissement en oxygène et l'eutrophisation ont modifié les environnements du Dévonien et pourraient donc être à l'origine de la baisse de la biodiversité à la limite Frasnien-Famennien.



**Productivity and bottom water redox conditions  
at the Frasnian-Famennian boundary  
on both sides of the Eovariscan Belt:  
constraints from trace-element geochemistry**

Laurent Riquier <sup>a,\*</sup>, Nicolas Tribovillard <sup>a</sup>, Olivier Averbuch <sup>a</sup>,  
Michael M. Joachimski <sup>b</sup>, Grzegorz. Racki <sup>c</sup>, Xavier Devleeschouwer <sup>d</sup>,  
Abderrazzak El Albani <sup>e</sup>, Armelle Riboulleau <sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires, CNRS UMR 8110 & FR 1818, Université  
Lille 1, bâtiment SN5, F-59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France*

<sup>b</sup> *Institute of Geology and Mineralogy, University of Erlangen-Nürnberg, Schlossgarten 5, D-91054 Erlangen,  
Germany*

<sup>c</sup> *Department of Palaeontology and Stratigraphy, University of Silesia, Bedzinska Str. 60, PL 41-200 Sosnowiec,  
Poland*

<sup>d</sup> *Geological Survey of Belgium, Rue Jenner 13, B-1000 Brussels, Belgium*

<sup>e</sup> *Laboratoire Hydrogéologie, Argiles, Sols et Altérations., CNRS UMR 6532, Université Poitiers, 40, Avenue du  
Recteur Pineau, F-86022 Poitiers cedex, France*

\* Corresponding author

Fax: + 33 320 43 49 10

E-mail address: [Laurent.Riquier@ed.univ-lille1.fr](mailto:Laurent.Riquier@ed.univ-lille1.fr)



# ABSTRACT

The Frasnian-Famennian (F-F) (Late Devonian) mass extinction event coincides in many places with the deposition of C<sub>org</sub>-rich “Kellwasser” facies. Four F-F boundary sections representative of platform and basin environments from widely separated locations (Morocco, Germany and France) were analysed for inorganic geochemistry, especially trace elements (redox and productivity proxies), in order to describe paleodepositionnal environments for the Kellwasser horizons. Ni/Co, V/Cr, U/Th and V/(V+Ni) ratios, as well as redox trace metal concentrations indicate that oxygen-depleted conditions existed during the times of Kellwasser facies deposition.

In platform settings, dysoxic conditions seem to be limited to the late Frasnian. In basinal settings, oxygen depletion was stronger and persisted into the early Famennian. Enrichments of Ba, Cu, Ni, that are limited to the late Frasnian, show that surface productivity was relatively high and organic matter could accumulate, especially in the deeper environments. The stratigraphical distribution of several geochemical markers are linked with two positive excursions of the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  signal that result from enhanced organic matter burial.

Reducing conditions likely resulted from high productivity of Late Devonian marine ecosystems. Intense nutrient supply resulted probably from the biogeochemical recycling of nutrients, and/or runoff from emerged lands. Coupled with other factors, such as rapid sea-level fluctuations and climatic changes, oxygen-depleted conditions and eutrophication would have modified Late Devonian environments and could be possible factors in the F-F mass mortality.

*Keywords:* Late Frasnian, inorganic geochemistry, anoxia, primary productivity, eutrophication.

# INTRODUCTION

The Frasnian-Famennian (F-F) boundary (Late Devonian, 374.5Ma; Kaufmann et al., 2004) represents one of the biggest five biological crises of the Phanerozoic (Sepkoski, 1986; Copper, 1986; McGhee, 1989, 1996; Hallam and Wignall, 1997; House, 2002). The biodiversity decrease particularly affected marine shallow-water tropical faunas of epicontinental reefal carbonate platforms. In outer shelfal (ca. 100-200 m depth) and epicontinental basin settings, the Upper Frasnian extinction interval is characterized by the occurrence of two distinctive black-coloured units, i.e., the so-called “Kellwasser” horizons (Schindler, 1990). The top of the Upper Kellwasser horizon usually marks the F-F boundary.

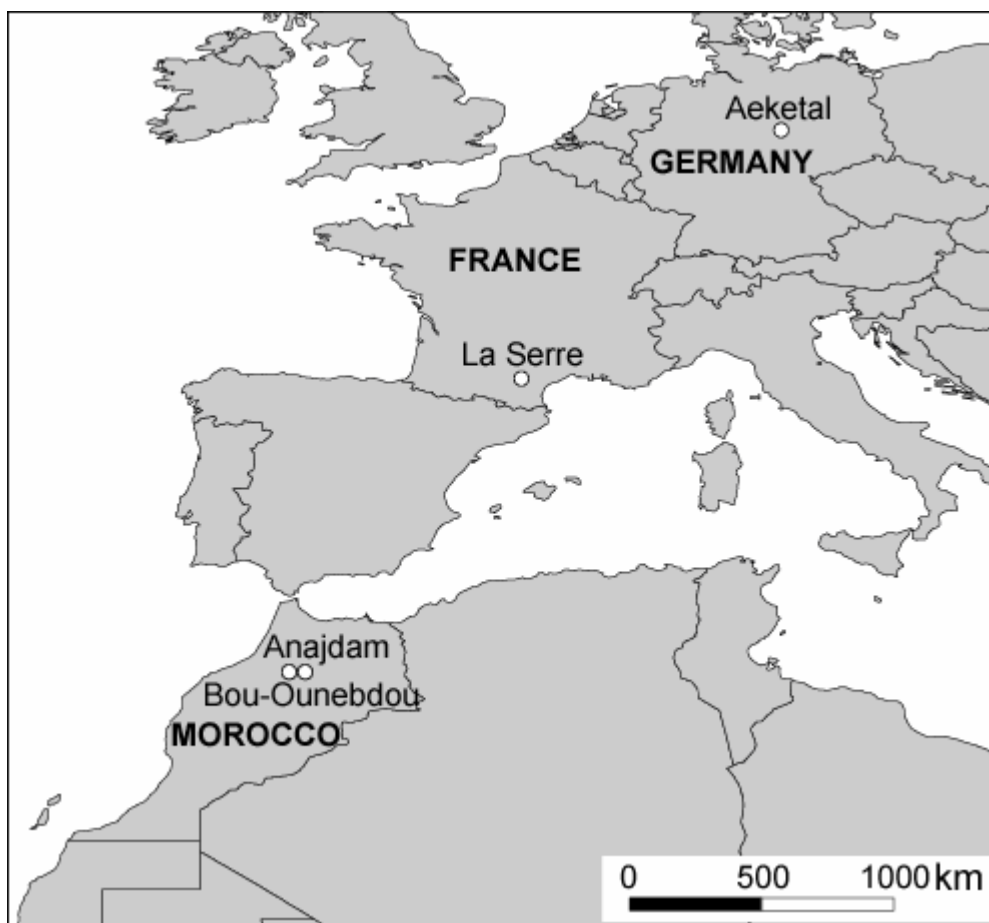
These two beds have been recognized in various places, located on the borders of Laurussian (N. America, N. Europe) (Sandberg et al., 1988; Schindler, 1990, 1993; Buggisch, 1991) and Gondwanian (S. Europe, S. America, Africa) blocks (Feist, 1990; Wendt and Belka, 1991). They have generally been attributed to episodes of enhanced organic carbon preservation under pervasive anoxic bottom conditions (Joachimski and Buggisch, 1993; Joachimski et al., 2001) or increased carbon flux to the sea floor driven by high surface water productivity (May, 1995; Caplan and Bustin, 1998), or combinations of these processes (Murphy et al., 2000b).

This paper presents the inorganic geochemistry record for four F-F boundary sequences deposited in different paleogeographic units on both sides of the incipient Eovariscan orogenic belt. The sections studied are distributed from platform to basin settings. Geochemical signatures of Gondwanian (Morocco and France) and Laurussian (Germany) sections were analysed, specially focussing on redox and productivity indicators.

The purpose of this study is to provide insight to the paleoenvironmental conditions existing in marine setting and leading to organic matter (OM) accumulation. The results are compared with those obtained for time-equivalent deposits in the detailed studies of Joachimski et al. (2001, 2002), Racki et al. (2002), Yudina et al. (2002) and Bond et al. (2004) to establish a wider paleoenvironmental reconstruction.

# 1 INVESTIGATED SECTIONS

The four sections investigated, Bou-Ounebdou, Anajdam, La Serre and Aeketal, are well-known F-F boundary localities (**Figure 1**).



**Figure 1.** Index map of Western Europe and North Africa, showing several locations of studied sections in Germany, France, and Morocco.

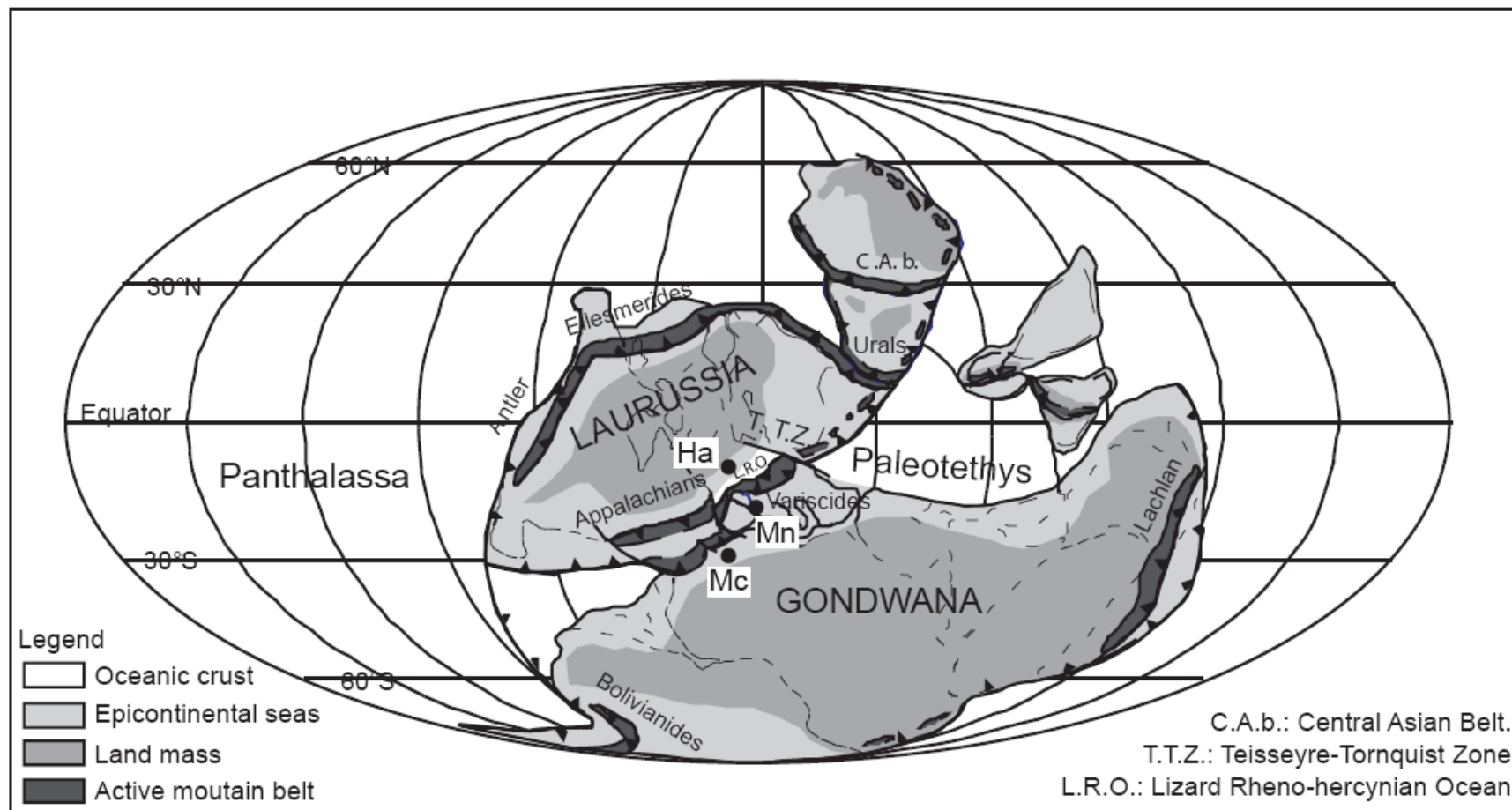
During the last decade, detailed investigations of sedimentary sequences and faunas have been performed, particularly within the IGCP projects 216 on “Global biological events in Earth History” (Walliser, 1996) and 421 on “North Gondwanian Mid-Paleozoic bioevent/biogeography patterns in relation to crustal dynamics” (El Hassani and Tahiri, 1999) and by the Subcommittee on Devonian Stratigraphy in order to supplement the F-F stratotype section at Coumiac. These studies allowed paleo-environments assessment and precise dating using conodont biostratigraphy.

## ***1.1 Bou-Ounebdou and Anajdam (Western Meseta, Morocco)***

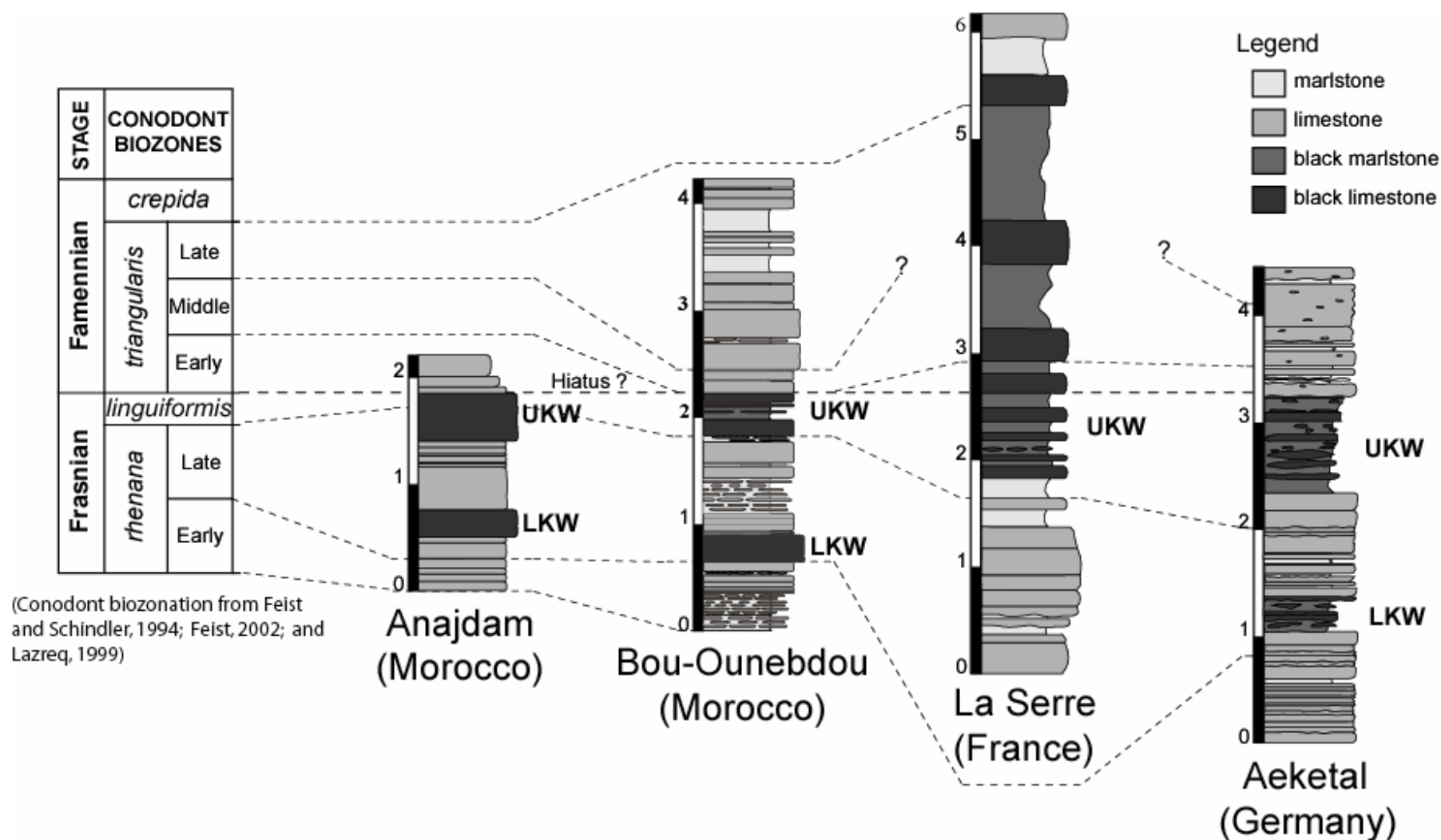
The Bou-Ounebdou and Anajdam sections are located in the M'rirt area, in the eastern part of central Morocco (western Meseta). Both sections are in the Azrou-Kenifra Basin, located at subtropical paleolatitudes (15-30°S) on the northern margin of Gondwana during the Late Devonian (**Figure 2**). The Anajdam and Bou-Ounebdou sections were described in detail by Lazreq (1992, 1999), Becker and House (2000), Walliser et al. (2000) and Chakiri (2002). The interval considered in this study records condensed sedimentation, spanning from the late Frasnian (*rhenana* Zone) to early Famennian (*triangularis* Zone). The Early *triangularis* Zone may be absent in the Bou-Ounebdou section (Lazreq, 1992 and Becker, pers. com.). The sequences mainly consist of a succession of cephalopod limestone beds (wackestone) with intercalated calcareous shale levels. In the upper Frasnian, two dark-coloured (supposedly organic C-rich) horizons were biostratigraphically identified as the Lower and Upper Kellwasser horizons, respectively (Lazreq, 1992). The Lower and Upper dark-coloured Kellwasser horizons are about 25 cm and 40 cm-thick, respectively (**Figure 3**). The faunal associations of conodonts, tentaculitids, ammonoids, trilobites, bivalves and ostracods characterize deep, off shore platform settings where the majority of Kellwasser fossils are pelagic, such as *Manticoceras* ammonoids, orthocone nautilids, bivalves of the *Buchiola*-group, conodonts, and tentaculitids (Lazreq, 1999; Chakiri, 2002).

## ***1.2 Aeketal (Harz Mountains, Germany)***

The Aeketal section is located in the north-western part of the Harz Mountains, included in the Rhenohercynian zone of the German Variscides. The Harz area is believed to have occupied a subtropical position (0-15°S) on the southern margin of Laurussia during deposition of Late Devonian sediments (**Figure 2**). The Aeketal section, studied in details by Schindler (1990, 1993) and Feist and Schindler (1994), records condensed sedimentation spanning from late Frasnian (*rhenana* Zone) to early Famennian (*triangularis* Zone). The section mainly exposes light grey limestones (calcilutites) and two black horizons of limestones and marls. The Upper Kellwasser horizon is 90 cm-thick (**Figure 3**). Diversified faunas, such as trilobites, ostracods, echinoderms, and ammonoids, have been found and both Kellwasser horizons are dominated by pelagic fossils such as conodonts, homoctenid cricoconarids, orthocone nautilids, and bivalves of the *Buchiola*-group. The Aeketal section is thought to correspond to a submarine-rise setting in a pelagic realm (Schindler, 1990).



**Figure 2.** Schematic paleogeographic reconstruction for the Frasnian-Famennian boundary times showing main geological structures and the approximate location of studied areas. Mc: Maroc central (Central Morocco); Mn: Montagne Noire (France); Hz: Harz Mountains (Germany) (Modified from Averbuch et al., 2005).



**Figure 3.** Simplified stratigraphic columns of the Frasnian-Famennian boundary sequence of the sections studied and biocorrelations. LKW: Lower Kellwasser, UKW: Upper Kellwasser, scale in meters.

### ***1.3 La Serre (Montagne Noire, France)***

The La Serre (Trench C) section is located on the southern slope of the La Serre hill, 2.4 km from Cabrières (Montagne Noire). Paleogeographically, the Montagne Noire area was located at paleolatitudes between 15° and 30°S (**Figure 2**). This section displays a complete succession without sedimentary gaps. The interval considered in this study starts with light-grey pyritic calcilutites rich in pelagic and benthic biota that are abruptly overlain by an alternating sequence of dark brownish and black, fissile marls and platy thin-bedded bituminous marly limestones. The levels at the base of this alternation are considered to be equivalent to the Upper Kellwasser horizon (Schindler, 1990; Girard and Albarède, 1996; Devleeschouwer, 1999). The C<sub>org</sub>-rich Kellwasser facies prevailed for longer time periods than the Kellwasser horizon duration, and ended in the early Famennian *crepida* Zone (**Figure 3**). At La Serre, the fine-grained, laminated sediments contain exclusively pelagic, nekto-planktonic biota of small size, characterized by homoctenids, conodonts, entomozoan ostracods, and buchiolid bivalves, but no cephalopods, in contrast to the normally much coarser-grained, cephalopod-rich Kellwasser limestone of the western Meseta and Aeketal sections. Based on palaeoecological criteria, the depositional environment of the La Serre section is interpreted as corresponding to an offshore basin (Feist, 1985; Paris et al., 1996; Lethiers et al., 1998).

## 2 METHODS

For each section, about twenty bulk-rock samples of limestones to marls were analyzed for major (Al, Fe, K, Mn, Ti, Si) and trace elements (Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, U, V, Zn). Elemental analyses were performed by ICP-AES (major or minor elements) and ICP-MS (trace elements), at the spectrochemical laboratory of the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux of the Centre National de la Recherche Scientifique (Vandœuvre-les-Nancy, France). The samples were prepared by fusion with  $\text{LiBO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  dissolution. Precision and accuracy were both found to be better than 1% (mean 0.5%) for major-minor elements, 5% for Cr, Pb, U, V and Zn, and 10% for Ba, Co, Cu, Mo, and Ni as checked by international standards (Carignan et al., 2001) and analysis of replicate samples, respectively.

Calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) content was determined using a Bernard calcimeter (acid digestion). Total carbon was measured with a Leco CS-125 analyser (combustion at  $1200^\circ\text{C}$ ) and total organic carbon (TOC) was calculated as the difference between total carbon and inorganic carbon, deduced from calcium carbonate content. A few tests of Rock Eval pyrolysis were also performed on the Morocco and Germany samples to compare the TOC values, using the Delsi Instrument 'Oil Show Analyser' of the Earth Sciences Department of Pierre et Marie Curie –Paris VI University.

The trace metal data are reported here as metal/aluminium ratios in order to eliminate the dilution effect of the biogenic phase (calcium carbonate and OM) and to compare different environmental settings with regard to variations in trace-element contents (Brumsack, 1989; Arthur et al., 1990; Calvert and Pedersen, 1993). Higher element/Al ratios will indicate synsedimentary additions, if a constant composition of the background is assumed. Variations of the Al content in relation with diagenetic formation of clay minerals is unlikely, because in the present study Al is positively correlated with Ti ( $R^2 = 0.99$  for each section) that is not incorporated during authigenic clay-mineral formation (Pratt et al., 1986), an indication that Al is a reliable detrital proxy. All trace elements concentrations are reported as Al-normalized values, instead of Ti-normalized because Al-normalization is more usual in the literature, and facilitates comparisons.



## 3 RESULTS

### 3.1 Carbon concentrations

The four sections studied are composed of pure to shaly limestones. Carbonate contents mostly vary from 50 to 99%  $\text{CaCO}_3$  (**Figure 4-7**). At Anajdam, both Upper and Lower Kellwasser horizons are made of massive limestone; at Bou-Ounebdou, only the Lower Kellwasser horizon is made of massive limestone. In the other sections studied, the Kellwasser horizons correspond to marl-limestone alternations (**Figure 4-7**).

In Moroccan platform sections, no enrichment of TOC is recorded in the Kellwasser horizons. At Aeketal, samples from the grey limestone sequence are devoid of organic carbon, whereas the TOC content can reach 1.5 wt. % in the Kellwasser horizons. At La Serre, the TOC content varies from 0 to 3.7 wt. %, maximal values are recorded in the Early and Middle *triangularis* zones. Except for the La Serre section, all the sections studied belong to heavily tectonised and/or buried areas, and the OM endured severe loss and transformations.

Consequently, the major part of the residual organic carbon is 'graphitic' carbon, and the TOC values have little significance (see below § Interpretation). Conversely, in the case of the La Serre section and the Kowala section used for comparison (Joachimsky et al., 2001, 2002), TOC values can be used directly because of (very) low thermal alteration (Devleeschouwer, 1999).

### 3.2 Trace metal concentrations

Enrichment factors (EF) for selected trace elements were determined by comparing Al-normalized trace element ratio to those of average shale (Wedepohl, 1971, 1991). The enrichment factor for any element (e), hereafter  $\text{EF}_{(e)}$ , is equal to  $(e/\text{Al})_{\text{sample}}/(e/\text{Al})_{\text{shale}}$ . In plots of stratigraphical variations of normalized elements concentration, the ratio calculated for the average shale (Wedepohl, 1971) is indicated by a dashed line to provide the baseline for which  $\text{EF}_{(e)} = 1$ .

In the outer platform environments of Anajdam, Bou-Ounebdou, and Aeketal, the concentrations of redox-sensitive metals (Mo, U, V, Cr, Cu, Ni, Zn and Pb), as well as markers of productivity (Ba) and OM-related trace elements (Cu, Ni, Zn), are generally elevated throughout the black-coloured Kellwasser horizons relative to overlying and underlying strata. Most of the trace metal elements, particularly U and Cu, show a relatively monotonous distribution in strata overlying and underlying the Kellwasser horizons.  $\text{EF}_{(U)}$  and

$EF_{(Cu)}$  have average values of 2.4 and 1.5, respectively. The Lower Kellwasser horizon is marked by a short positive peak of these ratios. The maximum  $EF_{(U)}$  of the peaks varies between 10 at Anajdam to 23 at Bou-Ounebdou.  $EF_{(Cu)}$  ranges from 3 to 7. The Upper Kellwasser horizon records a gradual and moderate rise of the ratios.  $EF_{(Cu)}$  is about 3 in the three sections. At Aeketal and Bou-Ounebdou, samples from the *linguiformis* Zone are weakly to moderately enriched in U ( $3 < EF_{(U)} < 8$ ) whereas at Anajdam  $EF_{(U)}$  can reach 38. For the other trace elements, comparable trends are observed (**Figure 4-6**).

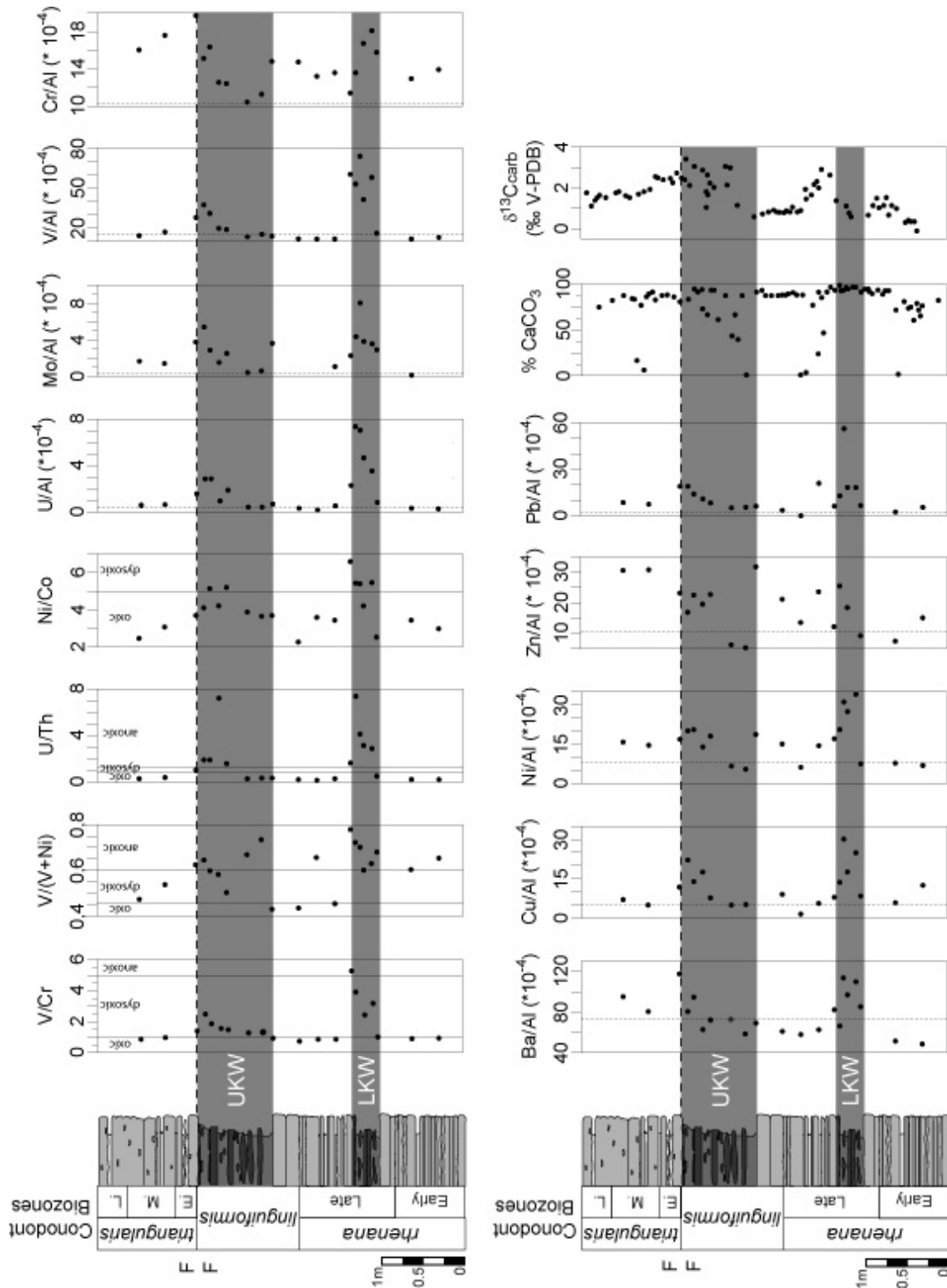
In the basinal environments at La Serre, trace metal elements are always highly enriched with respect to average shales, in contrast to the outer platform sections that exhibit relatively low EF. This concentration contrast is particularly exhibited with barium. Due to analytical problems and low sample quantities, Ni data are not available for this section. In Bou-Ounebdou, Anajdam, and Aeketal sections, the Kellwasser horizons are marked by a slight increase of barium ( $EF_{(Ba)} < 2$ ), whereas in the La Serre section,  $EF_{(Ba)}$  shows a remarkable increase from the base of the Upper Kellwasser horizon to the F-F boundary.  $EF_{(Ba)}$  values rise up to 120, a few cm below the F-F boundary in the *linguiformis* Zone (**Figure 7**). At La Serre, the concentrations of the other trace metals (Mo, U, V, Cr, Cu, and Zn) fluctuate widely through the F-F sequence. Peak values are observed immediately above the F-F boundary, in the Early to Middle *triangularis* Zone,  $EF_{(U)}$  and  $EF_{(Cu)}$  reach 109 and 30, respectively.

In the recent literature (Hatch and Leventhal, 1992; Jones and Manning, 1994), V/Cr, V/(V+Ni), Ni/Co and U/Th indices have been used to derive information on paleo-oxygenation in the depositional environment. The four ratios show similar trends of higher values in the dark-coloured Kellwasser samples relative to overlying and underlying strata (**Figure 4-7**); the highest values were recorded in the basinal La Serre section. In addition, the distribution of the four redox indices seems to confirm the diachronism of positive peaks between platform and basin settings observed with the trace metal concentrations. In platform environments, maximal values are recorded in the Kellwasser horizons during late Frasnian. In the distal La Serre section, the samples of the time-equivalent Upper Kellwasser horizon (*linguiformis* Zone) do not show peak values; the highest values are found within the  $C_{org}$ -rich facies in the early Famennian Early *triangularis* Zone.

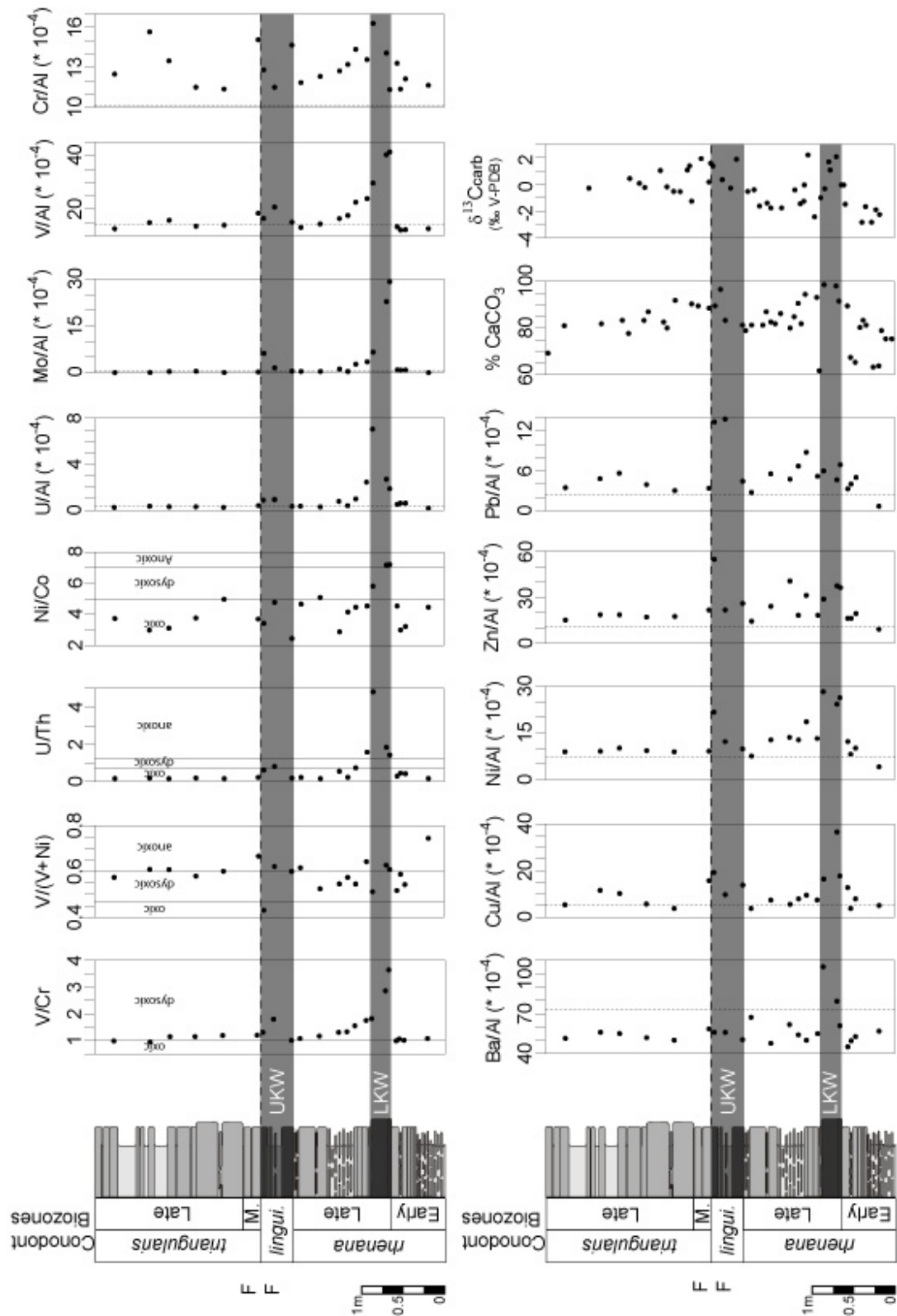
### **3.3 Summary**

The stratigraphical variations of the redox indices U/Th, V/Cr, Ni/Co and V/(V+Ni) as well as the trace element concentrations show consistent fluctuations in space and time. Firstly, in the basinal environment at La Serre, the EF of trace elements are always higher than those recorded in outer platforms. Thus, the magnitude of trace metal enrichments varies with respects to the depositional setting. Secondly, the redox indices and the trace element concentrations are the highest within the black Kellwasser intervals.

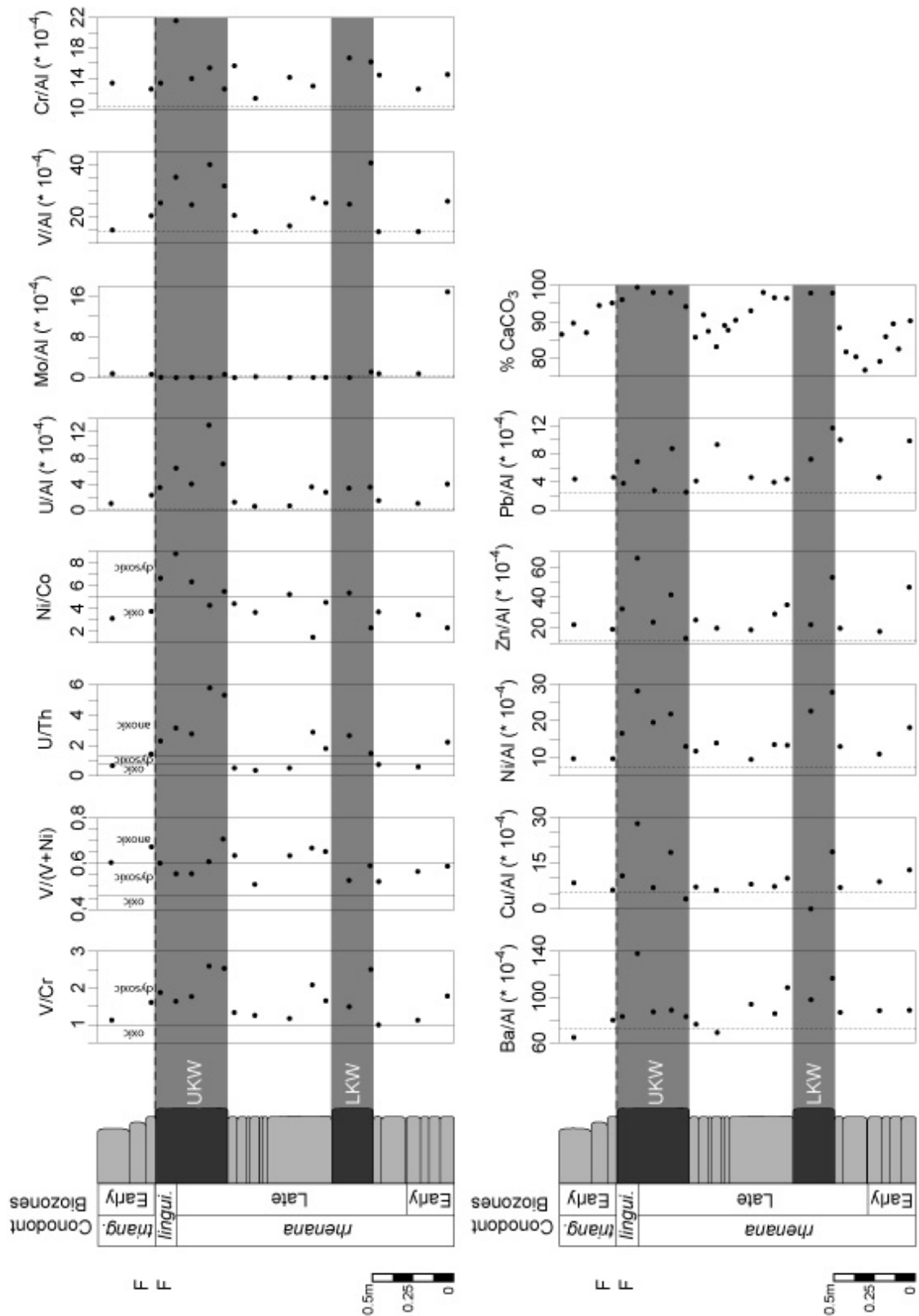
Moreover, it is noteworthy that in each platform setting, where the two Kellwasser horizons are found, the Lower Kellwasser records a rapid shift toward the highest values for most geochemical indices, particularly in central Morocco, whereas the Upper Kellwasser horizon is marked by a minor but more durable enrichment. In basinal setting, where only one prolonged interval of Kellwasser facies deposition is recognized, the increases of the redox indices are not limited to Late Frasnian times and extends into the Famennian strata. In contrast to other trace elements, Ba enrichments seem to be limited to late Frasnian in all studied sections, both in proximal and distal settings. The element abundance lowers immediately above the F-F boundary.



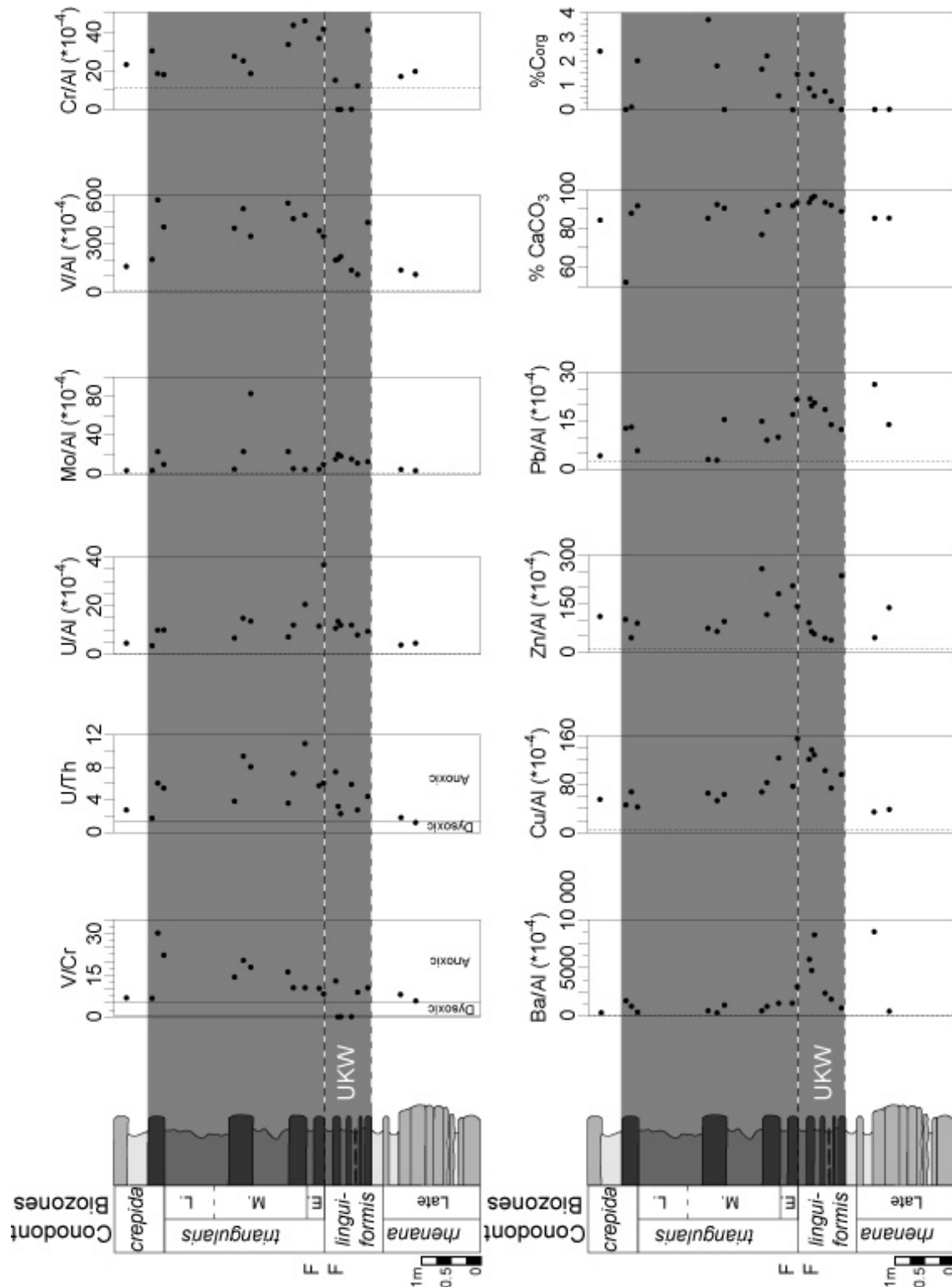
**Figure 4.** Stratigraphic distribution of carbonate content,  $\delta^{13}C_{carb}$ , Al-normalised trace-element concentrations and geochemical indices for the Aeketal section. Dashed lines indicate the metal/aluminium concentration ratios for average shales (Wedepohl, 1971, 1991) and the boundary of redox zones for V/Cr, Ni/Co, U/Th (from Jones and Manning, 1994) and V/(V+Ni) (from Hatch and Leventhal, 1992). Dark grey background corresponds to the black shale and limestone facies.



**Figure 5.** Stratigraphic distribution of carbonate content,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ , Al-normalised trace-element concentrations and geochemical indices for the Bou-Ounebdou section. Dashed lines indicate the metal/aluminium concentration ratios for average shales (Wedepohl, 1971, 1991) and the boundary of redox zones for V/Cr, Ni/Co, U/Th (from Jones and Manning, 1994) and V/(V+Ni) (from Hatch and Leventhal, 1992). Dark grey background corresponds to the black shale and limestone facies.



**Figure 6.** Stratigraphic distribution of carbonate content, Al-normalised trace-element concentrations and geochemical indices for the Anajdam section. Dashed lines indicate the metal/aluminium concentration ratios for average shales (Wedepohl, 1971, 1991) and the boundary of redox zones for V/Cr, Ni/Co, U/Th (from Jones and Manning, 1994) and V/(V+Ni) (from Hatch and Leventhal, 1992). Dark grey background corresponds to the black shale and limestone facies.



**Figure 7.** Stratigraphic distribution of carbonate content, Al-normalised trace-element concentrations and geochemical indices for the La Serre section. Dashed lines indicate the metal/aluminium concentration ratios for average shales (Wedepohl, 1971, 1991) and the boundary of redox zones for V/Cr, Ni/Co, U/Th (from Jones and Manning, 1994) and V/(V+Ni) (from Hatch and Leventhal, 1992). Dark grey background correspond to the black shale and limestone facies and White dashed lines indicate the time-equivalent upper Kellwasser horizon.

## 4 INTERPRETATION

Illite Crystallinity Index Standard (CIS) obtained from clay mineral analyses (unpublished data), indicate that the investigated sections have been affected by a pronounced diagenesis, especially in Germany. Illite CIS ranges from 0.30 to 0.41, which correspond to a maximal temperature of 300°C (Han et al., 2000). Nevertheless, the correlative geochemical trends observed in different lithologies and distant sites suggest that primary environmental signals were not significantly altered by diagenetic overprint, except for the organic-carbon content. In addition, Mongenot et al. (1996) have shown that strong thermal evolution of an OM-rich formation does not alter the trace-metal distribution in a detectable way, even in the case of severe OM destruction.

### 4.1 *Paleo-oxygenation*

For each section, it is clear that the Kellwasser horizons are levels enriched in Mo, U, V, Cu, Cr, and Ni. These elements can be fixed in high amounts in sediments under reducing conditions (Brumsack, 1989; Hatch and Leventhal, 1992; Calvert and Pedersen, 1993). They may either be precipitated as autonomous sulphides, coprecipitated with iron sulphides, or bound to organic matter. Among the studied trace metals, V, U, and Mo are reputed as sensitive redox markers (a very large literature is devoted to the trace metals used as redox proxies, see Crusius et al., 1996; Helz et al., 1996; Dean et al., 1997; Zheng et al., 2000; Adelson et al., 2001; Lyons et al., 2003; Rimmer, 2004; Rimmer et al., 2004; Tribovillard et al., 2004a, 2004c among recent papers with thorough presentations of these elements).

At La Serre (distal setting), the enrichment in these elements is very strong, indicating the rapid development of reducing conditions in the sediments. Anoxia could have affected the water column itself as indicated by the ostracod fauna (Lethiers et al., 1998; Tribovillard et al., 2004a), which is in agreement with the high trace-element concentrations at La Serre. In outer platforms, where the increase of Al-normalized trace elements is obviously lower than in distal settings, the Kellwasser events seem to coincide with a period of oxygen decreasing, probably corresponding to dysoxic conditions only, and not to anoxic conditions. For instance, considering molybdenum abundance, the La Serre section shows much higher enrichments than the other sections studied. Following the papers by Helz et al. (1996), Zheng et al. (2000), Adelson et al. (2001), Vorlicek et al. (2002, 2004), and Lyons et al. (2003), it is currently admitted that Mo enrichment is tied to sulphidic conditions. It is inferred that, if



sulphidic conditions unambiguously developed at La Serre, the depositional conditions for the other sections studied were probably no more severe than dysoxic.

Depositional conditions are assessed by crossplotting of redox parameters V/Cr, V/(V+Ni), Ni/Co and U/Th (**Figure 8**). In this study, we use threshold values proposed by Hatch and Leventhal (1992) for V/(V+Ni) and by Jones and Manning (1994) for V/Cr, Ni/Co and U/Th (**Table 1**). However, it must be kept in mind that these thresholds must be cautiously used because they were not specifically determined for Devonian environments, and thus the relative variations are of safer use.

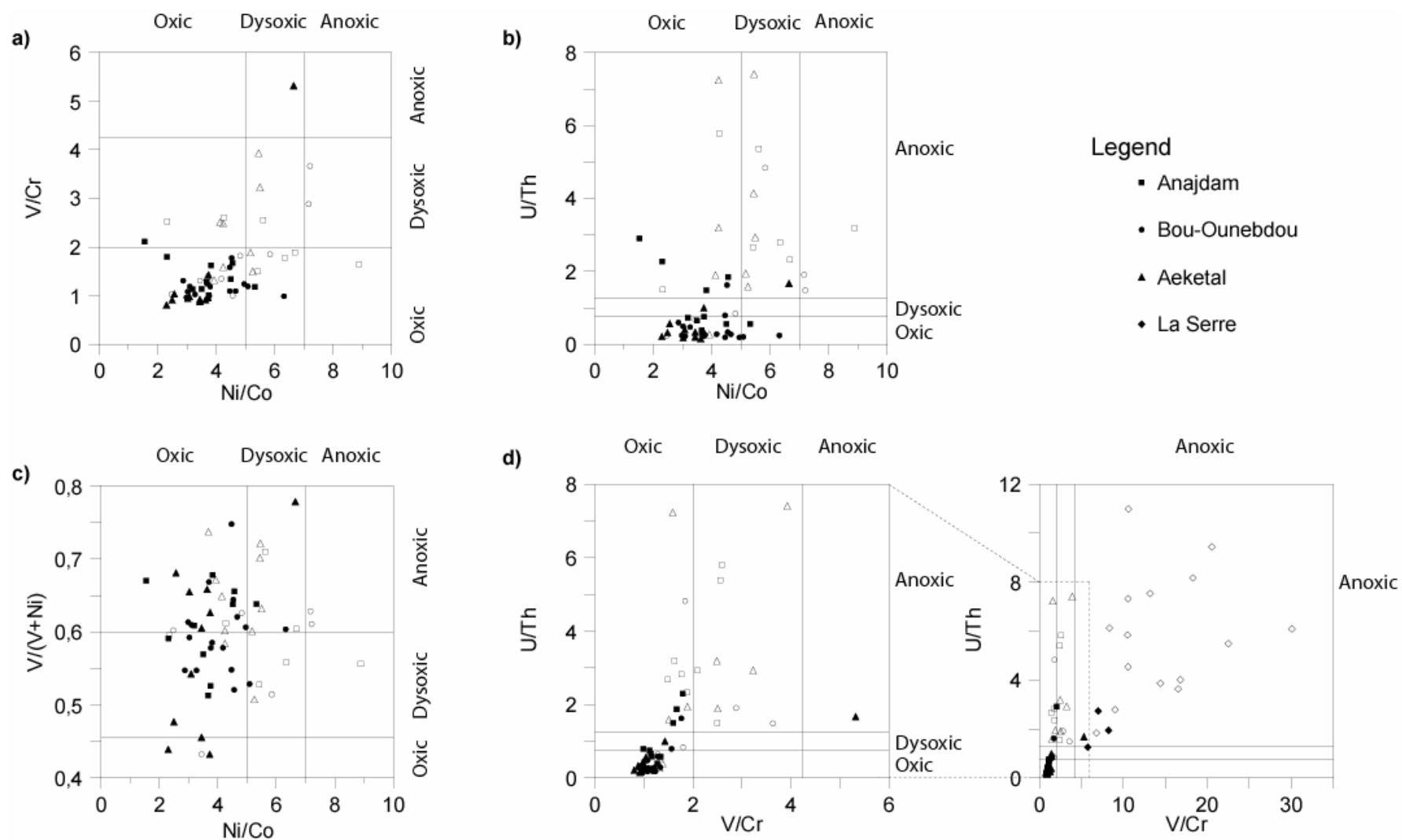
**Table 1.** Summary of correlations between trace element ratio values and redox zones (bottom-water oxygen levels from Tyson and Pearson, 1991)

	Oxic zone (8.0-2.0 mlO <sub>2</sub> /l)	Dysoxic zone (2.0-0.2 mlO <sub>2</sub> /l)	Anoxic zone (0.0 mlO <sub>2</sub> /l)
U/Th <sup>a</sup>	<0.75	0.75-1.25	>1.25
V/Cr <sup>a</sup>	<2.00	2.00-4.25	>4.25
Ni/Co <sup>a</sup>	<5.00	5.00-7.00	>7.00
V/V+Ni <sup>b</sup>	<0.46	0.46-0.60	0.54-0.82

a Jones and Manning, 1994

b Hatch and Leventhal, 1992

For each of the indices used, the Kellwasser samples show higher values and the data plot within the dysoxic and anoxic fields for proximal sections. In platform settings U/Th values indicate predominantly anoxic conditions for the dark-coloured horizons and oxic conditions below, between, and above the Kellwasser levels. The V/Cr and Ni/Co ratio indicate oxic to dysoxic conditions for the Kellwasser interval and oxic conditions elsewhere. V/(V+Ni) ratio does not show clear distinctions between the two Kellwasser horizons and the other beds. Dysoxic to anoxic conditions for all sequences are suggested by V/(V+Ni) ratio. The chemical data indicate two pulses of bottom water dysoxia, coeval with the Kellwasser horizons in platform environments. Conversely, in the basinal La Serre section, the highest values of V/Cr and U/Th indicate that reducing conditions were more pronounced in deeper settings of the Gondwanan margins and anoxia was not limited to the Late Frasnian, but extended into the early Famennian (*crepida* Zone; see also Tribovillard et al., 2004a). Thus, it clearly appears that the intensity and duration of bottom water oxygen depletion varied according to the paleodepth of deposition.



**Figure 8.** Crossplots of trace-elements ratios used as paleoredox proxies. (a) V/Cr vs. Ni/Co, (b) U/Th vs. Ni/Co, (c) V/(V+Ni) vs. Ni/Co and (d) U/Th vs. V/Cr. Ranges for V/Cr, U/Th and Ni/Co are from Jones and Manning (1994); ranges for V/(V+Ni) are from Hatch and Leventhal (1992). Ni concentrations not available for the La Serre section. Open symbols: Kellwasser sample

Our data are in agreement with published ones concerning other F-F boundary sequences. In Subpolar Ural area, Yudina et al. (2002) documented dysoxic conditions from the Early *rhenana* Zone to the Late *triangularis* Zone with a euxinic pulse in the Late *linguiformis* Zone. In Germany, the Steinbruch Benner section records two anoxic episodes in an otherwise well-oxygenated sequence (Bond et al., 2004) whereas in Poland, the basinal Kowala section records oxygen-depleted condition across the F-F boundary (Joachimski et al., 2001, Racki et al., 2002; Bond et al., 2004). In addition, Marynowski et al. (2000) and Joachimski et al. (2001) observed the presence of chlorobiacean pigment molecular markers at Kowala, an indication that anoxia rose into the photic zone.

## 4.2 Paleoproductivity

Ba/Al, as well as Ni/Al, Cu/Al and Zn/Al, show noticeable variations from the Late Frasnian to Early Famennian. The distribution of dissolved Ba in the ocean appears to be related to biological production in surface water as Ba is incorporated in photosynthetic organisms (Dymond et al., 1992; MacManus et al., 1998). During decay, Ba can be partly released and recycled. It is supplied to the sediment and preserved primarily in the form of barite ( $\text{BaSO}_4$ ) (Dymond et al., 1992). Ba abundance is commonly used as a paleoproductivity markers even if the interpretation is not always straight forward because barite can be dissolved in case of intense sulphate-reduction (McManus et al., 1998; Jacot des Combes et al., 1999). In that case, Ba can be released to pore waters, migrate with them, and re-precipitate when less reducing conditions are met. Thus barite migration front are formed (e.g., McManus et al., 1998).

The distribution of dissolved Ni, Cu and Zn in the ocean appears to be related to settling organic debris, since Ni, Cu and Zn behave as micronutrients (Calvert and Pedersen, 1993; Algeo and Maynard, 2004). These elements are readily adsorbed onto organic particles settling through the water column. So, decaying OM easily forms organo-metal complexes that can be incorporated to the sediment (Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2004c). Thus, these elements are usually trapped with organic particles and are incorporated into iron sulphides during diagenesis. Consequently, they are preserved in the sediment even in case of complete OM remineralisation as well as in the case of marked thermal evolution (Mongenot et al., 1996). Thus, Ni, Cu and Zn serve as indicators of organic inputs (Tribovillard et al., 2000, 2004c), and, in the present case, Cu abundance is a better proxy to OM inputs than TOC.

The highest values of paleoproductivity (Ba) and OM input (Cu) tracers are recorded in the basinal sequence at La Serre. As said above, reducing conditions developed at La Serre. Consequently, Ba diagenetical release and migration can be suspected. It implies that the strong Ba enrichments can be interpreted as an indication that barite was brought to the sediment by increased export production, but Ba can have been moved and concentrated after deposition. The level the richest in Ba are not necessarily precisely those recording the highest productivity. However, the Ba and Cu enrichments are observed in the same strata. As Cu is not known to be moved during early diagenesis, the good Ba-Cu covariations are an indication that Ba content was probably not deeply affected by post-deposition migrations. An independent indication of marked productivity at La Serre is reported by Paris et al. (1996) who based their interpretation on chitinozoan over-abundance. The enrichment of these productivity tracers is outstanding compared to platform environments. However, in the La Serre section and in less distal settings, the increased abundance of Ba, and Cu is limited to the late Frasnian. Consequently, it may be thought that the late Frasnian, more particularly the Kellwasser intervals, are characterized by a rise in productivity and by enhanced OM accumulation.

These conclusions agree with results obtained from carbon isotopic signal by Joachimski et al. (1994, 2002) on the sections studied here. These data are illustrated with figures 4 and 5. In the Bou-Ounebdou and Aeketal sections, as well as in other F-F boundary sections in many places (Australia, Austria, Canada, China, France, Germany, Poland, USA; Joachimski et al., 2002), two positive excursions of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  with amplitude of around 3.5‰ have been recorded (Figures 4 and 5). In the two sections considered here, a first excursion starts just above the base of the Late *rhenana* Zone and coincides with the deposition of the Lower Kellwasser horizon. Between the two Kellwasser horizons,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  values decrease towards the pre-excursion background level. The second excursion occurs below the base of the Upper Kellwasser horizon. This increase in  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  starts in the uppermost Late *rhenana* Zone at Bou-Ounebdou and at the base of the *linguiformis* Zone at Aeketal. In both sections, the maximum  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  values are recorded several centimetres above the top of the Kellwasser horizons. Then, a gradual decrease towards lighter values is recorded in the *triangularis* Zone. The two late Frasnian positive shifts in  $\delta^{13}\text{C}$  are explained by an increase in the organic carbon burial rate (Joachimski et al., 2002). This phenomenon may be due to either better preservation of organic matter, as a consequence of reducing conditions, and/or high primary productivity. A productivity increase results from higher concentration of  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{NO}_3^-$  that

are biolimiting nutrients, and possibly of iron (Martin, 1990; Falkowski et al., 1998). The nutrient supply can originate from recycling processes such as upwelling, basinal turnover, P regeneration from anoxic sediments (Ingall and Van Cappellen, 1990; Murphy et al., 2000a) or continental runoff (Peterhänsel and Pratt, 2001). Reactive iron can be also significantly brought by winds, e.g., as clay-mineral coatings

The contrasting record of paleoproductivity between deep and shallower water settings may be explained by environmental conditions. Generally speaking, organic productivity on platforms may be high as a consequence of an enhanced nutrient flux from continental weathering and, possibly, upwelling, which may favour the onset of dysoxic conditions and OM burial (Tyson and Pearson, 1991). Nevertheless, higher oxygenation levels and sensitive sea-level fluctuations in proximal environments generally do not allow good accumulation and preservation of OM. Platform settings do not allow favourable conditions for OM burial, particularly during sea-level lowstands (see discussion about this aspect in Tyson and Pearson, 1991). In basins, where terrestrial inputs are lower, primary productivity was seemingly high during the Kellwasser interval. OM preservation was high due to a marked oxygen deficiency, in addition to high productivity and relatively reduced sedimentation rate.

To conclude, it seems that the record of primary production was potentially related to the depositional setting, with deep-water environments showing the highest record for water mass fertility (geochemical data and independent paleoecological data). The sediments have recorded productivity indications in conjunction with favourable, oxygen-deficient paleoenvironmental conditions affecting basinal settings. In all studied sections, pulses of recorded productivity seem to be limited to late Frasnian. Similar trends have been observed for the Polish and Ural sections (Racki et al., 2002; Yudina et al., 2002). There, the highest concentrations of productivity proxies are recorded below and within the F-F boundary strata.

## 5 DISCUSSION

Numerous authors have postulated that the usually organic C-rich Kellwasser horizons resulted from enhanced preservation of OM (Buggisch, 1991; Joachimski et al., 1994, 2002), under O<sub>2</sub>-depleted conditions and high primary productivity (this study; Paris et al., 1996; Racki, 1998, 1999; Racki et al., 2002; Filipiak, 2002; Giles et al. 2002; Murphy et al., 2000a), presumably linked to short-term transgressive-regressive pulses (Buggisch, 1991; Sandberg et al., 2002) and an incipient climate cooling (Copper, 1986). Primary productivity and thus levels of dissolved oxygen in marine domains are controlled by nutrient availability in surface waters. The nutrients can be delivered mainly by vertical convection currents during oceanic overturn and fluvial runoff, together with submarine hydrothermalism and volcanism. The respective contributions of these various environmental nutrient sources, which associate several transport processes (fluvial, eolian, marine currents), depend on geographic context and consequently may vary locally (Mutti and Hallock., 2003).

The onset of eutrophic (namely, rich in nutrients) conditions triggers enhanced marine production. A high rate of primary production increases the accumulation of organic matter and accelerates consumption of oxygen within the bottom water. On platforms, anoxia develops in the bottom water when the respiratory demands of heterotrophic activity, i.e., OM degradation mainly carried out by aerobic bacteria, exceeds the supply of dissolved oxygen derived from photosynthetic activity and exchanges with the atmosphere (Brasier, 1995). Other processes, such as thermohaline stratification and restricted lateral circulation in the deep-water column, are generally invoked to explain the development of anoxic conditions (Cruse and Lyons, 2004). From these observations, several hypotheses and models have been developed to explain the onset of eutrophication in surface water and the development of bottom water anoxia during the time slice encompassing the F-F boundary.

### 5.1 *Anoxia*

Late Devonian anaerobic environments are thought to have developed because of water stratification in basinal settings, that may have resulted from formation of a halocline associated with repeated spills of warm, saline surface water generated by evaporation on subtropical platforms (Joachimski and Buggisch, 1993; Hallam and Wignall, 1997; Claeys et al., 1996; Marynowski et al., 2000; Joachimski et al., 2001). High evaporation rates caused an increase of water salinity, producing denser saline waters that subsequently sunk down and

were carried to bottom waters in distal settings. Water stratification induced in turn bottom water anoxia. In modern shallow environments, water is usually mixed down to a depth of about 150-200 m by wind energy and diffusion, preventing the onset of water stratification, and anoxia formation. In such conditions, the redox boundary or chemocline is situated at the sediment surface or, more frequently, within the sediment (the reader is referred to the articles of the volume edited by Tyson and Pearson, 1991). Consequently, most of OM is not accumulated in sediment because of aerobic degradation within the water column and at the sediment-water interface.

Water stratification may take place in relatively shallow environments during sea-level rise, as it possibly occurred for the two Kellwasser events (e.g., Wignall and Newton, 2001). During transgression, former shallow continental areas were probably flooded, which increased the formation of warm, saline and dense water masses by evaporation on subtropical platforms (Hallam and Wignall, 1997). The oxic-anoxic interface rose in the water column and previously well-oxygenated platform environments were covered by anoxic waters (Joachimski and Buggisch, 1993; Walliser, 1996). The lateral migration of oxygen-depleted water onto shelves in response to eustatic transgressions certainly led to reduced availability of ecological niches, potentially causing the death of nekto-benthic organisms. In deeper, quiet water environments, water stagnation, density contrast, and thus anoxia, were relatively stable. Thus, reducing conditions could prevail in the basin depositional environments during F-F transition and could last until early Famennian (this study, Lethiers et al., 1998; Joachimski et al., 2001, Racki, 1998, Tribovillard et al., 2004a), whereas in platform environments, oxygen-depletion could develop only during the two pulses of sea-level rise corresponding to the Kellwasser horizons.

## ***5.2 Nutrient recycling***

Water stratification and anoxia were perhaps not permanent because of episodic oceanic turnover or stratification disruption (Wilde and Berry, 1984; Halas et al., 1992; Becker and House, 1994; Racki et al., 2002). Long-term water stratification and bottom water anoxia development could facilitate the preferential release of P and N from OM during carbon oxidation (Ingall and Jahnke, 1997; Murphy et al., 2000a). Another source of nutrients in bottom water may be hydrothermal megaplumes (Vogt, 1989). According to some authors (Racki, 1998, 1999; Racki et al., 2002; Yudina et al., 2002), Variscan submarine volcanic eruptions may have episodically released Fe, P, and other trace elements, such as V and Cr.

Upon release, episodic water mixing would have brought nutrient-rich bottom waters up into the photic zone, establishing eutrophic conditions and stimulating temporarily phytoplankton productivity. The transfer of dissolved P from anoxic bottom water to ocean surface creates a positive feedback loop between high surface productivity, anoxia and P regeneration in bottom water (Ingall and Jahnke, 1997). Intensification of upwelling can be caused by changes in water circulation and by wind-stress, in response to climatic or sea-level variations. The incipient climatic cooling, which destabilized the greenhouse climate during the late Devonian (Copper, 1986; Buggisch, 1991), favoured seasonality contrasts and the effectiveness and the frequency of water mixing increased (Sageman et al., 2003). During the Kellwasser events, deepening phases probably prevented mixing in bottom water and enhanced water stratification whereas the shallowing phases, recorded at the end of the dark-coloured horizons, would have increased stratification disruptions.

### ***5.3 Terrestrial nutrient inputs***

Based on isotopic C composition, Joachimski et al., (2001, 2002) suggest that upwelled nutrient-rich deep waters were not the only cause for eutrophication, and that during the Kellwasser events, the productivity must have been stimulated by an enhanced input of continent-derived nutrient under greenhouse conditions (Algeo et al., 1995; Algeo and Scheckler, 1998; Joachimski et al., 2001; Girard and Lecuyer, 2002; Chen et al., 2002; Martin, 2003). Evidence of large-scale high continental input into the ocean is suggested by the strontium  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope signal (Veizer et al., 1997; Goddéris and Veizer, 2000), by the rare earth element distribution (Girard and Lécuyer, 2002), and by the distribution of the magnetic parameters of the formations that were deposited close to the paleo-reliefs (Devleeschouwer, 1999; Crick et al., 2002). Weathering of aluminosilicate rocks supplies nutrients and high continental weathering rates are controlled by enhanced humidity conditions and sea level falls (François et al., 1993; Royer et al., 2001; Berner and Kothawala, 2001). In addition, mountain uplift automatically enhances the erosion/weathering intensity and is thus considered to increase the nutrient flux to the seas independently of the sea-level fluctuations: Racki (1998), Gibbs et al. (1999), Peterhänsel and Pratt (2001), Tribovillard et al. (2004a), and Averbuch et al. (2005) suggest that tectonic activity must have been a factor enhancing long-term nutrient flux to the oceans at the Frasnian/Famennian boundary. Increases in seafloor spreading rates enhance volcanism and mountain building, and



potentially control sea-level fluctuations (Racki, 1998). This mechanism would result in a higher supply of nutrients to shallow water environments.

Volcanic activity is indicated by some bentonite layers, found between the two Kellwasser horizons at Steinbruch Schmidt (Germany) and in other localities (USA) (Tucker et al., 1998; Kaufmann et al., 2004.). Volcanic ashes have a high fertilization potential. According to Racki et al. (2002) and Yudina et al (2002), nutrients, supplied in Urals and Polish areas, resulted from replenishing by volcanism and hydrothermal activity. Variscan volcanism influence may not be excluded, particularly in the Laurussian margin as a nutrient source. However, the traces of volcanism remain relatively scarce.

The onset and the acceleration of Ellesmerian-Eovariscan orogenic activities probably stimulated weathering on emerged landmasses. In addition, mountain building might modify atmospheric circulations and collision of Laurussia and northwestern Gondwana may cause changes in oceanic water circulations (Copper, 1986). Reduced circulation slows the ventilation of deep water.

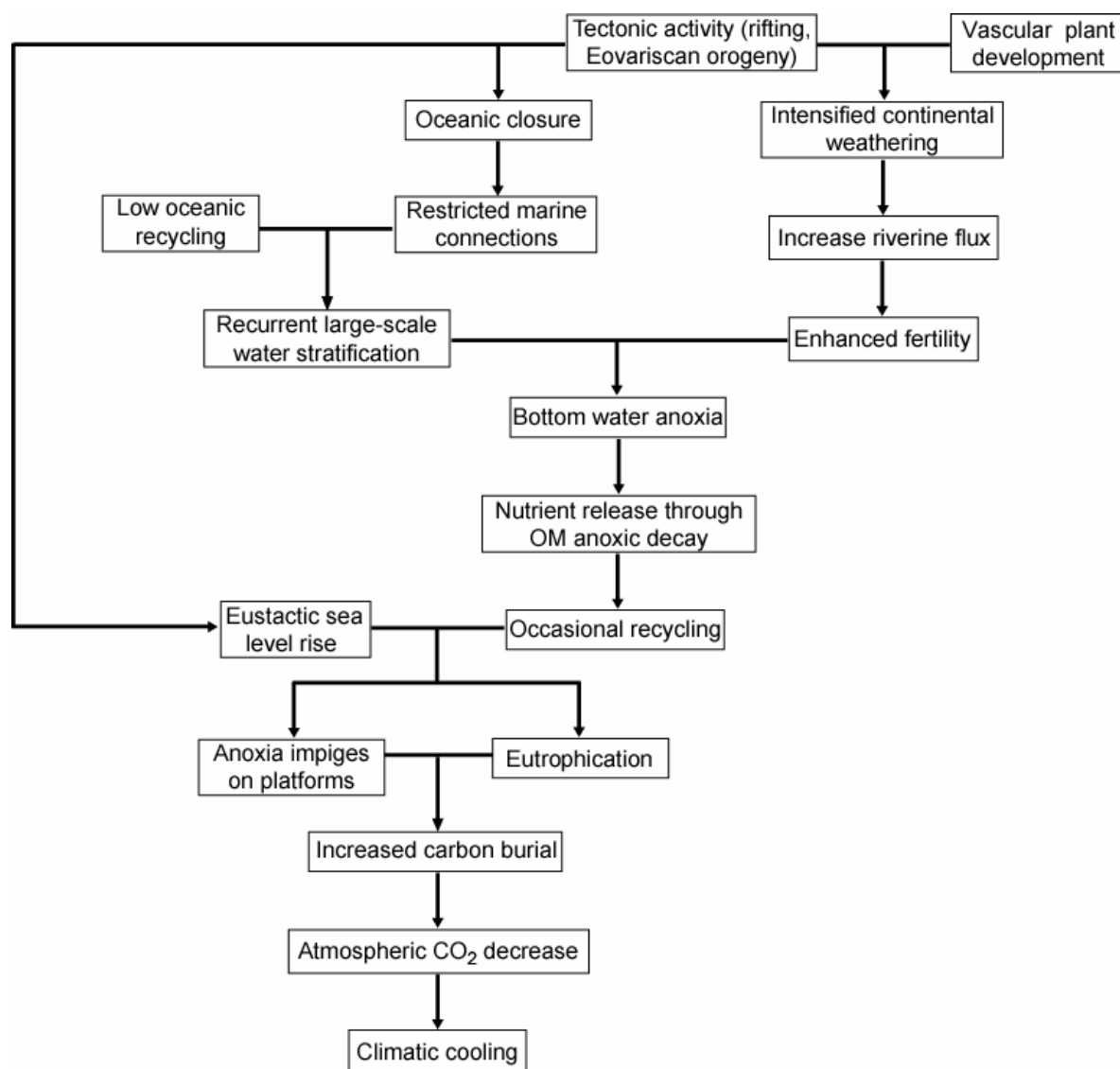
Algeo et al. (1995) have proposed to link the enhanced continental weathering with the development of vascular land plants. Palaeobotanical innovations, i.e. arborescence, advanced roots systems as well as the seed habit, are believed to have led to an intensification of pedogenesis and enhanced chemical weathering by humic acid leaching (Retallack, 1997). The terrestrial nutrient hypothesis is interesting for long-term supply of continent-derived nutrients. Rejuvenation of continental rocks via repeated uplift associated with vascular plant development would ensure continued supply of nutrients in the Late Devonian.

Accompanying this long-term trend that can explain the long-term OM enrichment in basinal settings, the shorter-term Kellwasser events can be explained by two additional pulses of sea-level variation that would have allowed increased nutrient-cycling and thus anoxia to impinge on platforms and end with the deposition of the Kellwasser horizons (**Figure 9**).

## ***5.4 Climatic consequences***

Silicate alteration, enhanced by large uplifting starting during Frasnian, and the burial of large quantities of OM by the end of Frasnian, resulting from high primary production and reducing conditions, stimulated CO<sub>2</sub>-pumping. The decreased concentration of this greenhouse gas could have resulted in climatic cooling (Berner, 1997; Berner and Kothawala, 2001; Royer et al., 2001). Basing on conodont apatite  $\delta^{18}\text{O}$  signatures, Joachimski and Buggisch (2002) proposed a temperature decrease of 5-7°C for tropical sea-surface during the

Kellwasser horizons. The cooling of sea water, which could not be tolerated by many organisms has been postulated as a factor involved in the Kellwasser crisis (Copper, 1986). The extinction of the late Frasnian carbonate-producing reef ecosystem may have reduced CO<sub>2</sub> concentration in surface water (Copper, 2002). The climatic cooling may have caused a sea-level fall, recorded at the end of the Kellwasser deposition that led to emergence of platform and reduction of ecological niches.



**Figure 9.** Flow-chart illustrating possible links between several environmental processes during late Devonian.

## CONCLUSION

The geochemical study of four F-F boundary sections located on both sides of the Eovariscan belt shows that the depositional conditions of the Kellwasser horizons were strongly influenced by productivity and anoxia. The geographical distribution of the studied sections indicates that it was not just local conditions. In basinal environments of La Serre and Kowala, reducing conditions developed in a dominant, but probably not permanent manner, and these conditions extended into the early Famennian, at least the *crepida* Zone. In platform settings (Aeketal, Anajdam and Bou-Ounebdou), dysoxic-anoxic conditions developed only twice (Late *rhenana* and *linguiformis* Zones). The oxygen-depleted conditions probably developed in response to sustained productivity, coupled to recurrent water stratification and possible reduction of sedimentation rates during sea-level rises. The pulse of productivity, recorded in the late Frasnian, is interpreted as sustained primarily mostly by an increased land-derived nutrient flux, enhanced by the weathering of the incipient Eovariscan belt uplift. This primary nutrient input is probably reinforced by episodes of marine nutrient recycling. The 'chain of reactions' is illustrated with Figure 9. Lastly, it can be hypothesised that OM storage and atmospheric  $p\text{CO}_2$  drawdown of the Late Devonian induced a global climate cooling culminating with Devonian glaciations.

## ACKNOWLEDGEMENT.-

We thank Nezha Lazreq, Catherine Crônier, Ivan Berra, Said Chakiri, and Alain Herbosh for their assistance during field work, Jacques Morel for the ICP-MS measurements at CRPG-CNRS (Vandœuvre-les-Nancy, France), and François Baudin for the Rock Eval pyrolysis. We thank Walter Dean and an anonymous reviewer who helped improve considerably this paper. We thank D. Jeffrey Over for his comments and corrections. This is a contribution to the 'Eclipse' Program of the CNRS-INSU.

# **COMPLEMENTS**

**Productivité et conditions réductrices  
au niveau des coupes d'Erfoud et  
de Beringhausen Tunnel  
à la limite Frasnien-Famennien**



# INTRODUCTION

Depuis la rédaction de l'article de synthèse qui précède, de nouvelles analyses géochimiques ont été réalisées. Les nouvelles données acquises pour les coupes du Harz (Hühner-tal et Kellwassertal), ayant été présentées et discutées dans le chapitre IV, nous ne présenterons succinctement ici que les données géologiques et géochimiques des coupes de Beringhausen Tunnel (Massif Schisteux Rhénan, Allemagne) et d'Erfoud (Anti-Atlas, Maroc) et les interprétations préliminaires réalisées pour ces deux coupes. Ces coupes appartiennent à deux régions différentes et correspondent à deux environnements de dépôt bien distincts, qui sont la plate-forme proximale pour Beringhausen Tunnel et la rampe médiane à externe pour Erfoud. L'enregistrement géochimique de ces deux coupes est donc primordial dans notre tentative d'établir un modèle expliquant la formation des horizons KW.

Nous invitons le lecteur à se reporter au chapitre précédent pour connaître le contexte géologique de chaque coupe. Néanmoins, ces deux coupes présentent chacune une particularité, qui les distingue des autres coupes des régions du Harz et de la Meseta occidentale. La coupe de Beringhausen Tunnel ne présente pas le changement de faciès caractéristique des horizons KW. Ces horizons sédimentaires sont uniquement caractérisés par un faciès légèrement plus sombre, principalement visible en lame mince. La coupe d'Erfoud, quant à elle, ne présente qu'un seul horizon KW, qui débute à la base de la zone à *linguiformis* et se termine dans la zone supérieure à *crepida*.

## 1 RESULTATS

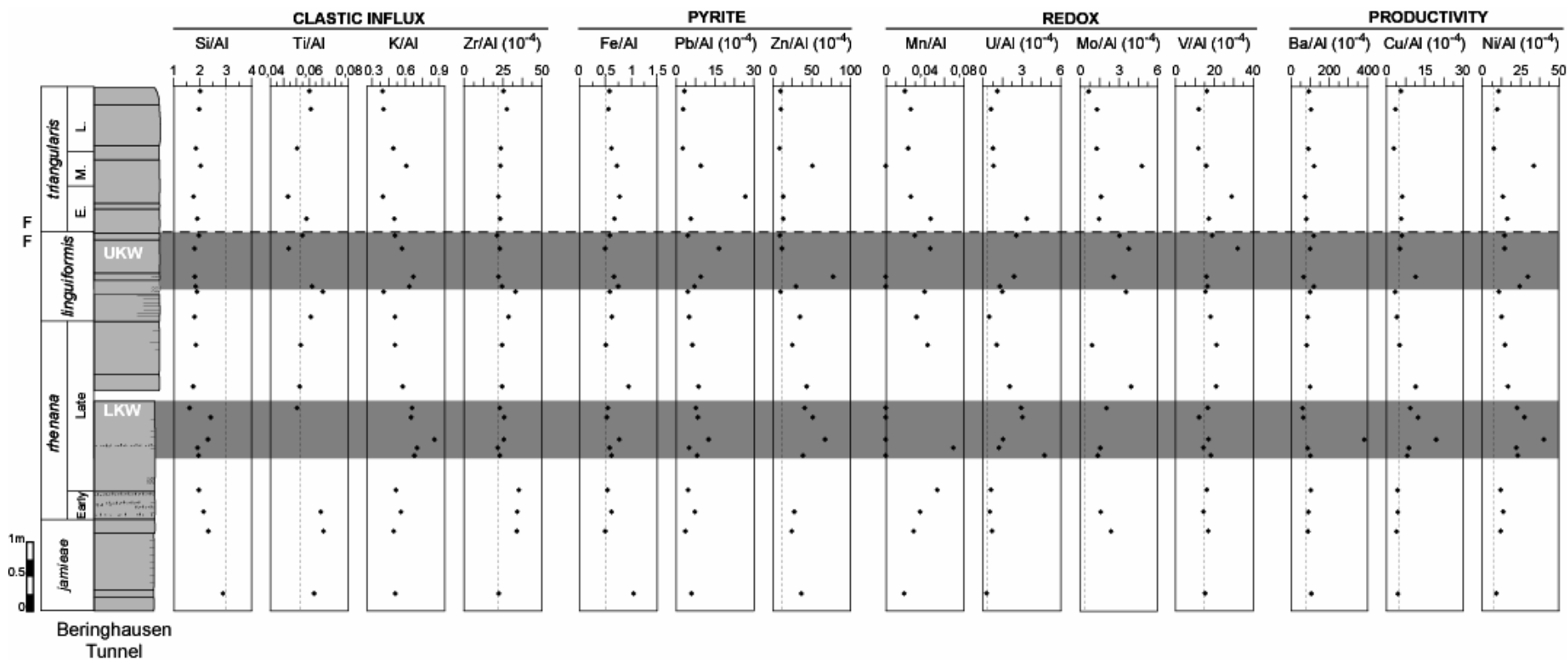
### ***1.1 Distribution stratigraphique de la concentration des éléments géochimiques***

#### ***1.1.1 Beringhausen Tunnel***

La distribution stratigraphique des principaux marqueurs géochimiques indique des enrichissements relativement modérés au sein des deux niveaux sédimentaires, que nous avons identifiés comme étant équivalents aux horizons KW (**Figure 1**). Contrairement aux coupes situées au Maroc (Anajdam et Bou-Ounebdou), en France (La Serre) et en Allemagne (Aeketal), ces deux horizons KW ne sont pas caractérisés par des pics bien marqués en éléments marqueurs des conditions réductrices (U, Mo, V). La distribution de ces éléments traces

est relativement monotone le long de la coupe et présente une légère augmentation au sein des horizons KW. Des trois éléments traces marqueurs des conditions réductrices, seul U présente des différences de concentration entre les deux horizons KW. Le facteur d'enrichissement  $FE(U)$  n'excède pas 6,5 dans les niveaux sédimentaires non-KW, mais peut atteindre 14,0 dans l'horizon KW inférieur et 7,4 dans l'horizon KW supérieur. En revanche, les éléments géochimiques marqueurs de la productivité primaire et associés à la MO (Ba, Cu, Ni) présentent des pics positifs bien marqués au sein de l'horizon KW inférieur, alors que l'horizon KW supérieur n'enregistre qu'un enrichissement léger en Ba, Cu et Ni. Le  $FE(Cu)$  est proche de 1,0 dans les horizons non-KW ; il atteint 3,8 dans l'horizon KW inférieur et 2,3 dans l'horizon KW supérieur.

Enfin la distribution stratigraphique des éléments marqueurs du détritisme (Si, Ti, K, Zr) est constante le long de la coupe. Les horizons KW ne sont pas marqués par un appauvrissement en Si et Zr. Les valeurs du rapport Si/Al sont toujours proches de 2,0, alors que le  $FE(Zr)$  oscille entre 1,1 et 2,0. Seul, Ti enregistre une baisse de sa concentration, qui n'a pas pu être déterminée au sein des horizons KW, les valeurs étant trop basses.



**Figure 1.** Distribution stratigraphique de la concentration en éléments traces (normalisé à Al) pour la coupe de Beringhausen Tunnel. Les lignes en pointillé indiquent la concentration de l'élément (normalisé à Al) pour les average shales (Wedepohl, 1971, 1991). Les zones en grisé correspondent aux horizons KW.

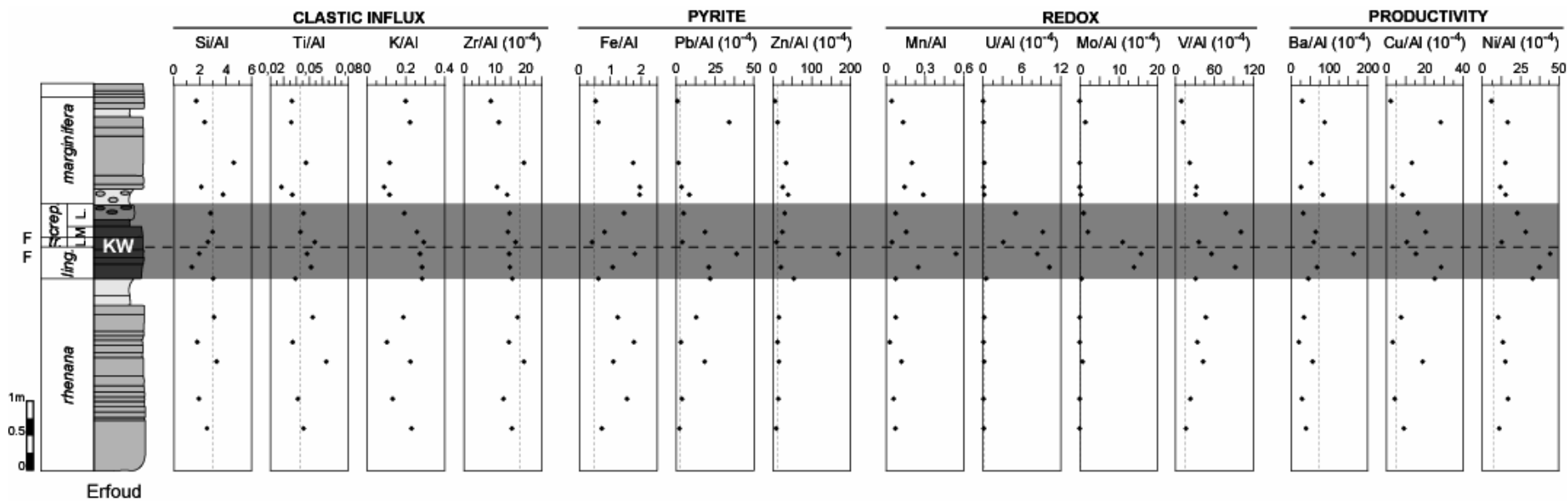


### 1.1.2 *Erfoud*

L'unique faciès noir, correspondant à l'horizon KW supérieur, enregistre une hausse de la concentration en Mn, U, Mo, V, Ba, Cu, Ni, Zn, et Pb (**Figure 2**). Contrairement à la coupe de Beringhausen Tunnel, l'horizon KW à Erfoud se distingue facilement du reste de la coupe. En particulier, les éléments marqueurs des conditions réductrices présentent une hausse bien marquée de leur concentration de la base de l'horizon KW à la limite F-F. Les valeurs maximales sont enregistrées quelques centimètres avant la limite F-F. Le reste de la coupe enregistre des valeurs égales ou inférieures à celles qui ont été déterminées pour les "average shales" par Wedepohl (1971, 1991). Le  $FE_{(U)}$  n'excède pas 2,0 dans les niveaux sédimentaires non-KW, mais peut atteindre des valeurs supérieures à 30,0 dans l'unique horizon KW.

Les éléments marqueurs de la productivité primaire et associés à la MO (Ba, Cu, Ni) présentent le même type de distribution stratigraphique. Les pics positifs sont enregistrés quelques centimètres avant la limite F-F et se distinguent facilement du reste de la coupe. A Erfoud, les valeurs maximales sont relativement proches des valeurs enregistrées à Anajdam, mais leur sont toujours supérieures. Le  $FE_{(Cu)}$  est en moyenne de 2,2 dans les horizons non-KW et atteint 3,6 pour l'horizon KW.

Enfin, au sein de l'horizon KW, la distribution stratigraphique des éléments marqueurs du détritisme indique une légère croissance des concentrations en Si, Ti et K à la base de l'horizon KW, puis une légère diminution de ces éléments, une fois la limite F-F franchie. Zr ne présente aucune variation notable.



**Figure 2** Distribution stratigraphique de la concentration en éléments traces (normalisé à Al) pour la coupe d'Erfoud. Les lignes en pointillé indiquent la concentration de l'élément (normalisé à Al) pour les average shales (Wedepohl, 1971, 1991). Les zones en grisé correspondent aux horizons KW.

## 1.2 Variations des indices géochimiques

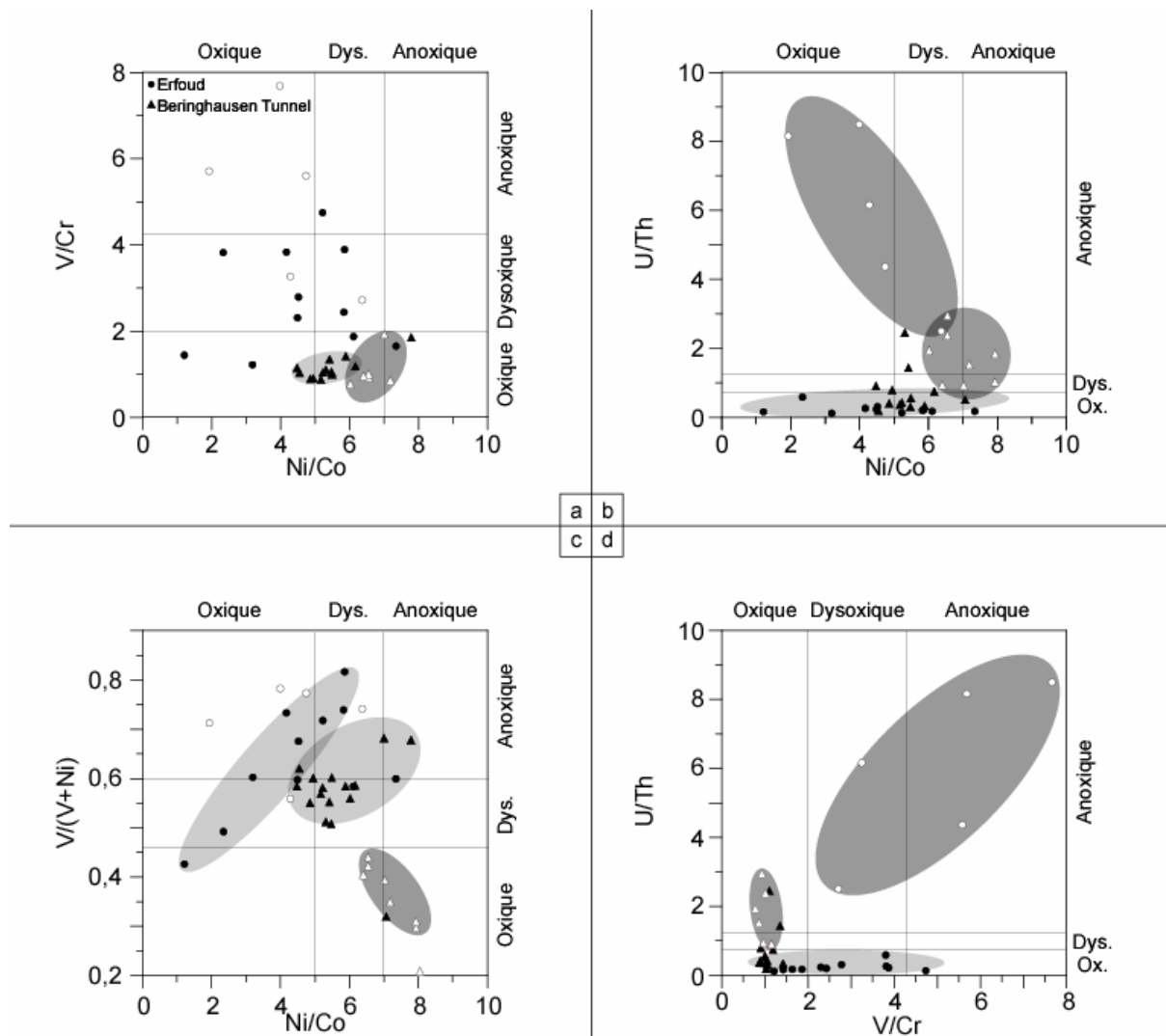
Les indices géochimiques (U/Th, V/Cr, Ni/Co et  $V/(V + Ni)$ ) ont été calculés et les valeurs ont été reportées dans les diagrammes de la figure 3. Comme nous l'avons souvent remarqué, le contraste entre les horizons KW et le reste de la coupe varie en fonction de l'indice utilisé et de la coupe étudiée.

### 1.2.1 *Beringhausen Tunnel*

Le rapport U/Th et Ni/Co permettent clairement de distinguer les horizons KW, à l'intérieur desquels les valeurs de ces deux rapports sont en moyenne supérieures à 1,5 et 7,0, alors que, dans le reste de la coupe, les valeurs sont généralement inférieures à 1,0 et 6,0 (**Figure 3 a et b**). Le rapport  $V/(V + Ni)$  permet aussi de mettre en évidence les horizons KW. Cependant, contrairement aux indices U/Th et Ni/Co, les valeurs du rapport  $V/(V + Ni)$  sont plus faibles au sein des horizons Kellwasser que dans le reste de la coupe. Ces valeurs sont principalement inférieures à 0,45 au sein des horizons KW, mais supérieures à 0,5 dans le reste de la coupe (**Figure 3c**). Enfin, pour le rapport V/Cr, la distinction entre les horizons KW et le reste de la coupe n'est pas détectable, les valeurs de ce rapport oscillant entre 0,8 et 1,9 (**Figure 3d**).

### 1.2.2 *Erfoud*

Les valeurs enregistrées au sein de l'horizon KW sont relativement plus élevées. Contrairement à la coupe de Beringhausen Tunnel, ce sont les rapports U/Th et V/Cr, qui présentent les valeurs les plus contrastées entre l'horizon KW et les niveaux sédimentaires, situés de part et d'autre de ce dernier (**Figure 3d**). Pour le rapport U/Th, ce contraste est particulièrement visible, l'horizon KW enregistrant des valeurs comprises entre 2,5 et 8,5, alors que ces valeurs ne dépassent jamais 0,6 dans le reste de la coupe. Pour le rapport V/Cr, la plupart des valeurs sont supérieures à 5,0 au niveau de l'horizon KW et inférieures à 3,0 pour les niveaux sédimentaires, situés de part et d'autre de ce dernier. Les rapports Ni/Co et  $V/(V + Ni)$  ne permettent pas de distinguer clairement l'horizon KW, les valeurs les plus élevées n'étant pas observées au sein de cet horizon sédimentaire particulier (**Figure 3c**).



**Figure 3.** Diagramme des rapports géochimiques utilisés comme marqueurs des conditions réductrices (a) V/Cr vs. Ni/Co, (b) U/Th vs. Ni/Co, (c) V/(V + Ni) vs. Ni/Co, (d) U/Th vs. V/Cr. Les valeurs limites des domaines oxydiques, dysoxydiques et anoxydiques correspondent à celles qui ont été définies par Jones et Manning (1994) pour V/Cr, U/Th et Ni/Co et par Hatch et Leventhal (1992). Les échantillons Kellwasser sont représentés par des symboles colorés en blanc.

## 2 INTERPRÉTATION

### 2.1 Paléo-oxygénation

Pour déterminer le degré d'oxygénation (oxique, dysoxique, anoxique ou euxinique) au cours du dépôt des horizons KW au niveau des coupes de Beringhausen Tunnel et d'Erfoud, nous avons utilisé les valeurs limites, obtenues par Hatch et Leventhal (1992) et par Jones et Manning (1994).

#### 2.1.1 *Beringhausen Tunnel*

Au sein des horizons KW, les pics positifs des éléments marqueurs des conditions réductrices sont d'amplitude modérée. Cette faible augmentation en U, Mo et V est interprétée comme étant la marque d'une légère diminution de la concentration en  $O_2$  à la limite F-F.

Les rapports U/Th et Ni/Co permettent clairement de distinguer les deux horizons KW. Ils indiquent des conditions dysoxiques à anoxiques au niveau de ces deux niveaux sédimentaires particuliers ( $U/Th > 0,75$  et  $Ni/Co > 6$ ), et des conditions oxiques à dysoxiques pour le reste de la coupe. Les valeurs du rapport  $V/(V + Ni)$  suggèrent l'inverse, c'est-à-dire, que les conditions oxiques à dysoxiques caractériseraient les horizons KW ( $V/(V + Ni) < 0,46$ ). Enfin, le rapport V/Cr présente de faibles valeurs, qui varient très peu au cours du temps, ce qui indiquerait qu'aucun changement notable dans l'oxygénation n'aurait affecté cette coupe au cours du Dévonien supérieur.

Selon nous, la coupe de Beringhausen Tunnel a donc enregistré à la limite F-F deux périodes de diminution de la concentration en  $O_2$  dans les eaux de fonds. Cependant, comparée aux différentes coupes étudiées en Allemagne, en France et au Maroc, cette coupe est nettement moins appauvrie en  $O_2$ . Les conditions étaient probablement oxiques à dysoxiques durant la formation des deux niveaux équivalents aux horizons KW. Cette faible diminution de la concentration en  $O_2$  dans les eaux de fond expliquerait pourquoi les niveaux sédimentaires équivalents aux horizons KW ne sont pas noirs et ne sont donc pas enrichis en MO et en sulfures de fer. Dans les environnements de plate-forme proximale, comme à Beringhausen Tunnel, le léger appauvrissement en  $O_2$  n'a vraisemblablement pas suffi à préserver la MO produite durant cette période de temps. Cette différence dans la concentration en  $O_2$  est probablement due à son environnement de dépôt moins profond et donc plus propice à une meilleure oxygénation des eaux.

### 2.1.2 *Erfoud*

La hausse notable des marqueurs redox au niveau de l'unique horizon KW indique clairement la mise en place de conditions réductrices à la limite F-F. La distribution stratigraphique observée au niveau de cette coupe est assez semblable à celle qui a été enregistrée à la coupe de La Serre (France), où le faciès noir, associé à l'horizon KW supérieur, se poursuit également dans le Famennien inférieur. Les valeurs maximales sont enregistrées quelques centimètres avant la limite F-F.

Les rapports U/Th, V/Cr et V/(V + Ni) confirment la mise en place de conditions réductrices. Ils indiquent des conditions principalement anoxiques durant la formation de l'horizon Kellwasser (U/Th > 2,5, V/Cr > 2,5, V/(V + Ni) > 0,7). Seul, le rapport Ni/Co présente des valeurs inférieures à 5, correspondant à des conditions oxiques. Concernant les niveaux sédimentaires situés de part et d'autre de l'horizon Kellwasser, les valeurs des rapports indiquent des valeurs oxiques, d'après le rapport U/Th, oxiques à dysoxiques, pour les rapports V/Cr et Ni/Co, et dysoxiques à anoxiques, pour le rapport V/(V + Ni).

Selon nous, la coupe d'Erfoud enregistre des conditions de paléo-oxygénation relativement proches de celles qui ont été mises en évidence à Anajdam. L'horizon KW supérieur est marqué par la mise en place de conditions dysoxiques à anoxiques. Cependant contrairement à Anajdam, ces conditions semblent persister au cours du Famennien inférieur. Cependant, la présence de hiatus dans l'enregistrement sédimentaire nous amène à nous interroger sur le caractère permanent de ces conditions au Famennien inférieur.

## 2.2 *Paléoproduction*

### 2.2.1 *Beringhausen Tunnel*

Les deux niveaux correspondant aux horizons KW n'enregistrent pas une hausse identique de la concentration en éléments marqueurs de productivité et associés à la MO. Comme nous l'avons déjà observé pour les coupes d'Aeketal et de Bou-Ounebdou, l'horizon KW inférieur est marqué par des concentrations en Ba, Cu et Ni supérieures à celles qui ont été enregistrées pour l'horizon KW supérieur.

Selon nous, l'horizon KW inférieur correspond à une période de hausse de la productivité primaire et de C<sub>org</sub>. Cependant, les conditions d'oxygénation n'ont pas permis une bonne préservation de la MO, qui a vraisemblablement été dégradée après avoir atteint l'interface eau-sédiment, ce qui a permis aux éléments comme Cu ou Ni d'être incorporés au sédiment comme complexes organo-métalliques. L'horizon KW supérieur, qui n'est pas ou peu enregis-

tré par les éléments marqueurs de productivité, peut être interprété de deux manières différentes. La première solution serait de considérer que l'horizon KW supérieur correspond à une période où la production n'a pas augmenté. La seconde solution, qui tient compte des résultats obtenus pour la paléo-oxygénation, est d'envisager qu'une hausse, même modérée, de la productivité ait eu lieu. Cependant, à cause de l'oxygénation du milieu, la MO produite n'a pas pu atteindre l'interface eau-sédiment, contrairement à ce qui a pu se produire durant la formation de l'horizon KW inférieur.

### 2.2.2 *Erfoud*

La hausse sensible des concentrations en Ba, Cu et Ni à l'intérieur de l'horizon KW indique une hausse de la productivité à la limite F-F. Cette hausse de la productivité est concomitante de la diminution de la concentration en O<sub>2</sub>.

Pour conclure, ont été très brièvement résumées ci-dessus, les données dont nous disposons pour ces deux coupes et qui seront utiles dans les chapitres suivants pour nourrir nos reconstitutions paléoenvironnementales.

# **CHAPITRE VII.**

***DISCUSSIONS***

***ET***

***CONCLUSIONS***

*S'il n'y a pas de solution,  
c'est qu'il n'y a pas de problème  
(Devise Shadok)*





A partir de l'étude pluridisciplinaire des régions du Harz, du Massif Schisteux Rhénan, (Allemagne), de la Meseta Occidentale et de l'Anti-Atlas (Maroc), nous avons pu observer des similitudes et des différences dans l'enregistrement sédimentaire au cours du Dévonien supérieur, tant à l'échelle locale, régionale que continentale. Les résultats les plus marquants pour chaque zone étudiée seront rappelés et synthétisés dans la première partie de ce chapitre. Au vu de ces résultats, certains facteurs environnementaux, évoqués de manière succincte dans les chapitres I et II de ce mémoire, seront abordés de manière plus approfondie et détaillée dans ce chapitre. Nous discuterons, plus particulièrement, de la mise en place des conditions appauvries en O<sub>2</sub> lors de la formation des deux horizons KW, en insistant sur le rôle possible de l'eutrophisation des eaux de surface et des variations du niveau marin au cours du Dévonien supérieur. Enfin, nous conclurons ce chapitre en replaçant le scénario, que nous proposons pour expliquer les perturbations environnementales à la limite F-F, dans le contexte particulier du cycle du carbone au cours du Dévonien.

## **1. SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS DU MAGNETISME DES ROCHES**

### ***1.1 Par régions***

#### ***1.1.1 En Allemagne***

Les coupes de Beringhausen Tunnel, d'Hühnertal, de Kellwassertal et d'Aeketal sont caractérisées par un signal de susceptibilité de faible intensité (**Tableau 1**). A partir des mesures d'hystérésis, il a été établi que le signal magnétique des trois coupes de la région du Harz était principalement contrôlé par la contribution paramagnétique. Pour la coupe de Beringhausen Tunnel, malgré de faibles valeurs de susceptibilité magnétique semblables aux valeurs obtenues pour les coupes du Harz ( $\chi < 10,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), le signal est principalement contrôlé par la contribution ferromagnétique. Cette différence majeure dans le contrôle du signal magnétique entre les deux régions peut s'expliquer en partie par la lithologie. Les coupes du Harz sont composées d'alternances marno-calcaires et cette variation de lithologie provoque des fluctuations importantes dans la part des contributions dia- et paramagnétiques sur le signal magnétique. Du fait de ces variations, il est très difficile d'estimer la part de chacune des deux contributions dans la dilution du signal porté par les éléments ferromagnétiques pour les coupes d'Hühnertal, de Kellwassertal et d'Aeketal. En revanche, à Beringhausen Tunnel, la

lithologie ne varie que très rarement. Cette coupe est principalement composée de calcaire ( $\text{CaCO}_3 > 80\%$ ). La dilution de la contribution ferromagnétique par la calcite est, de ce fait, relativement constante et peu importante.

La différence majeure dans le contrôle du signal magnétique peut aussi être due à des modifications postérieures aux dépôts. Dans le Harz, les échantillons ont été affectés soit (1) par une diagenèse précoce, soit (2) par une diagenèse tardive. La diagenèse précoce a surtout affecté les échantillons correspondant aux horizons KW. Cette diagenèse implique la transformation de la magnétite en pyrite par réduction du fer. La diagenèse tardive, qui a affecté l'ensemble de la coupe, a causé la transformation de minéraux de faible coercivité, de type magnétite, en minéraux de forte coercivité, de type hématite ou goethite, dans certains niveaux sédimentaires. Elle a aussi provoqué une hausse de la concentration en illite et en chlorite d'origine diagénétique. L'interprétation du signal magnétique en termes de variations du détritisme des trois coupes du Harz en est donc fortement compliquée. La coupe de Beringhausen Tunnel semble avoir été moins touchée par ces modifications postérieures aux dépôts. L'effet de la diagenèse précoce au sein des horizons KW a été limité du fait des conditions faiblement réductrices au niveau de cette coupe à la limite F-F. La diagenèse tardive, quant à elle, a été moins intense dans la région du Massif Schisteux Rhénan, comme nous l'avons expliqué en préambule de la partie B. Au vu de ces résultats, la coupe de Beringhausen Tunnel est considérée comme une coupe de référence pour la bordure sud de la Laurussia, concernant le signal magnétique, lié au détritisme.

### 1.1.2 Au Maroc

La coupe de Bou-Ounebdou présente des valeurs de susceptibilité magnétique relativement faibles ( $\chi < 10,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), proches des valeurs mesurées dans les coupes du Harz. Pour les coupes d'Anajdam et d'Erfoud, les valeurs de susceptibilité magnétique sont plus élevées ( $\chi_{\text{max}} > 15,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) (**Tableau 1**). Pour ces deux coupes, le signal devrait être principalement contrôlé par la contribution ferromagnétique. Cependant, cet enrichissement supposé en fer, couplé avec une diagenèse moins importante dans ces deux régions, ne signifie pas forcément une meilleure préservation de l'enregistrement du signal magnétique primaire d'origine détritique. D'après les mesures d'hystérésis, des trois coupes, seule la coupe d'Anajdam possède un signal magnétique, contrôlé majoritairement par des minéraux ferromagnétiques de faible coercivité, de type magnétite.

**Tableau 1.** Récapitulatif des principaux résultats obtenus sur les sept coupes étudiées.

	<b>Beringhausen Tunnel</b>	<b>Hühnertal</b>	<b>Kellwassertal</b>	<b>Aeketal</b>	<b>Anajdam</b>	<b>Bou- Ounebdou</b>	<b>Erfoud</b>
<b>Gamme du %CaCO<sub>3</sub></b>	41,9-99,8 %	1,8-100 %	0,8-99,0 %	1,5-99,3 %	73-99,6 %	17-98,7 %	4,6-99,9 %
<b>Moyenne</b>	85,9 %	66,4 %	56,6 %	78,1 %	88,5 %	81,5 %	80,9 %
<b>Gamme de la Susc. Magn. (10<sup>-8</sup>m<sup>3</sup>/kg)</b>	0,44-6,76	1,60-6,92	1,68-12,86	0,90-8,50	0,45-15,33	0,47-6,73	0,76-17,60
<b>Moyenne</b>	4,08	4,04	4,73	3,07	6,24	2,99	7,62
<b>Principale contribution</b>	Ferro- magnétique	Para + Ferro- magnétique	Para- magnétique	Para- magnétique	Ferro- magnétique	Ferro- magnétique	Para + Ferro- magnétique
<b>Coercivité</b>	Faible	Faible à Moyenne	Moyenne	Moyenne	Faible	Forte	Forte
<b>Gamme de l'ICS</b>	0,21-0,54	0,19-0,42	0,17-0,55	0,18-0,42	0,33-0,53	0,28-0,62	0,22-0,70
<b>Domaine diagenétique</b>	Anchizone	Anchizone	Anchizone	Anchizone	Diagenèse	Anchizone	Diagenèse
<b>Pourcentage en:</b>							
<i>Illite</i>	68 %	83 %	58 %	78 %	86 %	81 %	30 %
<i>Chlorite</i>	28 %	15 %	39 %	21 %	12 %	12 %	50 %
<i>Kaolinite</i>	2 %	1 %	1 %	0 %	2 %	1,0 %	15 %
<i>Smectite</i>	1 %	0,5 %	1 %	0 %	0 %	0 %	1 %
<i>Inter-stratifiés</i>	1 %	0,5 %	1 %	1 %	0 %	6 %	4 %

Les coupes de Bou-Ounebdou et d'Erfoud, quant à elles, ont vraisemblablement subi une altération plus ou moins importante de la magnétite, qui s'est transformée progressivement en minéraux ferromagnétiques de forte coercivité, de type goethite. De plus, pour la coupe d'Erfoud, il semble aussi que la contribution paramagnétique soit relativement forte et contrôle en grande partie le signal magnétique. Pour la bordure nord du Gondwana, la coupe d'Anajdam est donc une coupe de référence pour le signal magnétique primaire, lié au détritisme.

## ***1.2 Implications sur l'évolution du détritisme liée aux fluctuations du niveau marin***

Des sept coupes étudiées, seules les coupes de Beringhausen Tunnel et d'Anajdam ont conservé quasiment intact le signal magnétique primaire, lié aux fluctuations du détritisme. Les autres coupes ont subi

- soit une dilution plus ou moins importante du signal ferromagnétique par les minéraux paramagnétiques (argiles) d'origine vraisemblablement secondaire (Aeketal, Kellwassertal),
- soit une dissolution précoce de la magnétite en milieu réducteur et l'intégration du fer réactif sous forme de pyrite (Aeketal, Kellwassertal),
- soit une altération tardive de la magnétite en goethite (Erfoud, Bou-Ounebdou).

Par comparaison des signaux magnétiques obtenus pour les deux coupes de référence, il a été possible d'étudier les variations à long terme des concentrations en éléments ferromagnétiques d'origine détritique, et de proposer un schéma des fluctuations du niveau marin pour la bordure nord du Gondwana (Anajdam) et pour la bordure Sud de la Laurussia (Beringhausen Tunnel). A partir de ce schéma, une tentative d'interprétation en termes de cortège sédimentaire a été entreprise. Ce travail permet de découper le signal magnétique en plusieurs séquences sédimentaires, mais une comparaison avec les données de microfaciès existant pour ces deux coupes serait nécessaire pour confirmer nos hypothèses.

Les périodes de diminution du signal magnétique ont été interprétées comme correspondant à des intervalles transgressifs (TST). Les périodes marquées par des valeurs minimales du signal magnétique ont été interprétées comme étant des hauts niveaux marins (HST). Enfin, les périodes de hausse du signal magnétique correspondraient à des intervalles de bas niveau marin (LST).

Ces séquences sont séparées par :

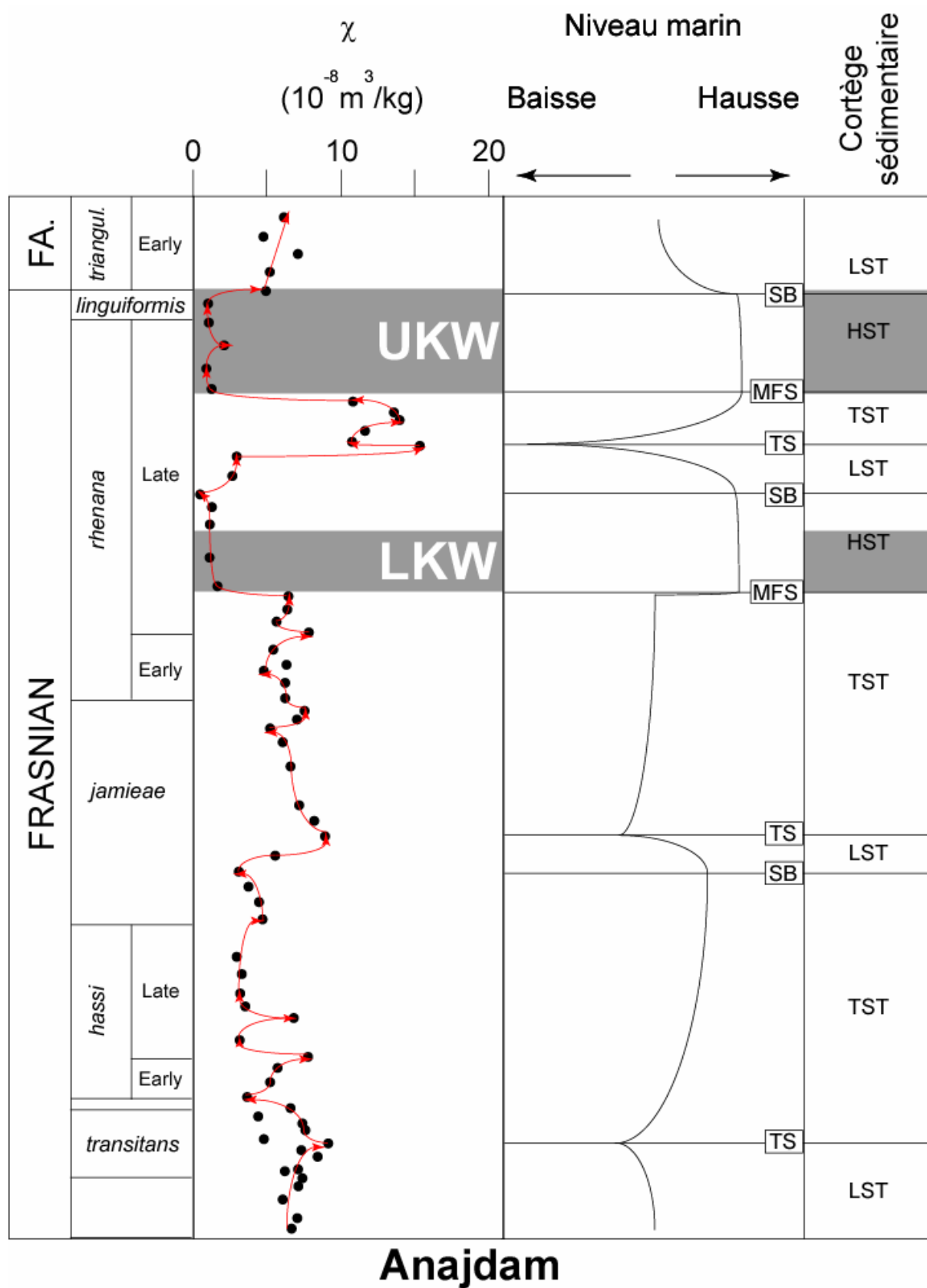
- des surfaces de transgression (TS), qui correspondent aux pics positifs des valeurs de susceptibilité magnétique, précédant le début d'une période de baisse du signal magnétique,
- des limites de séquences (SB), qui correspondent aux pics négatifs des valeurs de susceptibilité magnétique, précédant le début d'une période de hausse du signal magnétique et,
- des surfaces d'inondation maximale (MFS), plus difficilement identifiables, qui correspondent aux faibles valeurs de susceptibilité magnétique, précédant le début de période de stabilisation du signal magnétique.

### 1.2.1 Sur la bordure nord du Gondwana

La figure 1 représente l'évolution du signal de susceptibilité magnétique pour la coupe d'Anajdam et l'interprétation proposée en termes de variations du niveau marin et de cortège sédimentaire. Au cours du Frasnien, nous pouvons distinguer deux phases d'évolutions.

La première phase a lieu de la base de la zone à *fasiovalis* (base du Frasnien) à la base de l'horizon KW inférieur (zone supérieure à *rhenana*). Cette première phase est caractérisée par une diminution progressive des valeurs de susceptibilité magnétique, correspondant à une baisse de l'apport en éléments détritiques. Cette phase représente une période de hausse du niveau marin, marquée par la présence de deux cortèges transgressifs (TST). Au sein de cette phase transgressive, nous avons supposé la présence d'une courte période de hausse de l'apport détritique, marquée par un léger pic positif des valeurs de susceptibilité magnétique. Nous avons associé à cette période un cortège de bas niveau marin (LST) (**Figure 1**).

La seconde phase d'évolution du flux détritique, qui débute à la base de l'horizon KW inférieur pour s'achever à la limite F-F, est caractérisée par des variations rapides du flux détritique et donc du niveau marin. La base de l'horizon KW inférieur est marquée par une diminution sensible du signal magnétique. Ce dernier décroît pour atteindre des valeurs inférieures à  $1,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . L'horizon KW inférieur correspond donc à une période de baisse importante de l'apport détritique, en relation avec une remontée du niveau marin. Nous avons donc interprété cet horizon comme étant un cortège de haut niveau marin (HST). D'après l'évolution du signal magnétique, l'arrêt de cette période de haut niveau marin est enregistré quelques cm au-dessus de l'horizon KW inférieur.



**Figure 1.** Evolution du signal de susceptibilité magnétique de la coupe d’Anajdam (Maroc) et interprétation en termes de variations du niveau marin et de cortège sédimentaire.

L'intervalle entre les deux horizons KW enregistre une augmentation importante des valeurs du signal de susceptibilité magnétique, qui atteint les valeurs maximales enregistrées au sein de cette coupe. Cette hausse des valeurs du signal magnétique, résultant d'un apport plus important en éléments détritiques, a été interprétée comme une période de bas niveau marin (LST). La base de l'horizon KW supérieur marque le début d'une seconde période de haut niveau marin (HST), enregistrée par des valeurs de susceptibilité magnétique inférieures à  $1,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Cet épisode s'achève à la limite F-F (**Figure 1**).

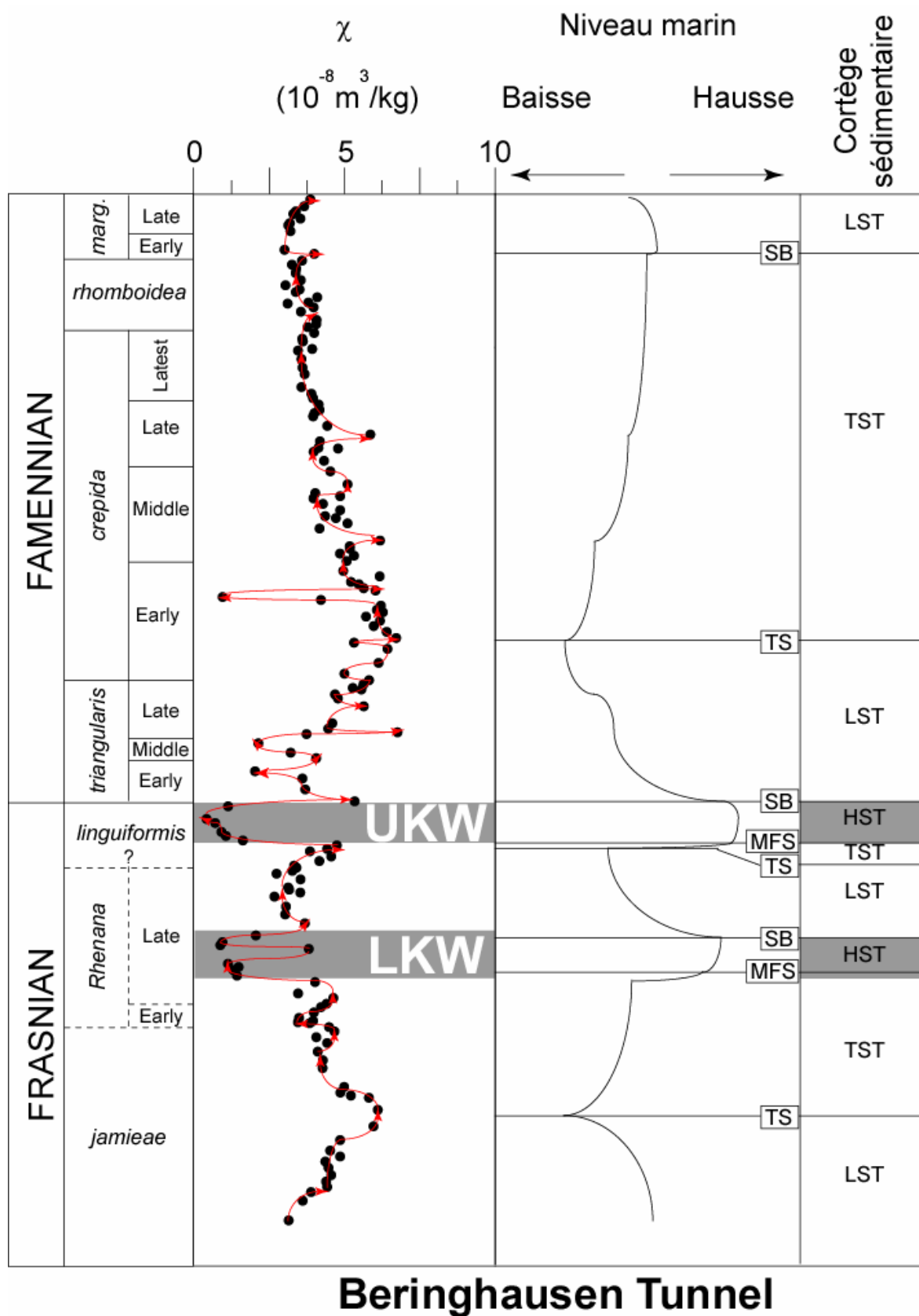
### 1.2.2 Sur la bordure Sud de la Laurussia

La figure 2 représente l'évolution du signal de susceptibilité magnétique pour la coupe de Beringhausen Tunnel et l'interprétation en termes de variations du niveau marin et de cortège sédimentaire. A partir du signal magnétique de cette coupe, nous avons pu identifier quatre phases d'évolution du flux détritique.

Deux phases ont été définies pour le Frasnien terminal. Elles correspondent globalement à celles qui ont été identifiées à Anajdam. La première phase coïncide avec une phase de diminution progressive de l'apport en éléments détritiques jusqu'à la base de l'horizon KW inférieur. Elle a été interprétée comme étant une période de remontée du niveau marin (TST). La deuxième phase est marquée par des variations rapides du flux détritique de la base de l'horizon KW inférieur à la limite F-F. Nous observons la même succession de cortège sédimentaire qu'à Anajdam. Les deux horizons KW enregistrent les valeurs les plus basses du signal de susceptibilité magnétique ( $\chi < 1,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ). Ils correspondent à deux périodes, durant lesquelles l'apport en éléments détritiques est minimal et ont donc été identifiés comme étant des périodes de haut niveau marin (HST). Entre ces deux horizons, nous observons la présence d'une courte période de hausse des valeurs de susceptibilité magnétique, liée à une période de bas niveau marin (LST), permettant un apport important d'éléments détritiques (**Figure 2**).

Deux périodes ont également été identifiées pour le Famennien inférieur. La base du Famennien est marquée par une hausse sensible des valeurs de susceptibilité magnétique. Cette tendance indique une augmentation de l'apport en éléments détritiques, résultant d'une phase de bas niveau marin (LST). Cette baisse du niveau marin se poursuit jusqu'à la zone inférieure à *crepida*. Ensuite, le niveau marin augmente progressivement jusque dans la zone à *rhomboidea*, comme en témoigne la baisse des valeurs de susceptibilité magnétique, suite à une diminution du flux détritique (**Figure 2**).





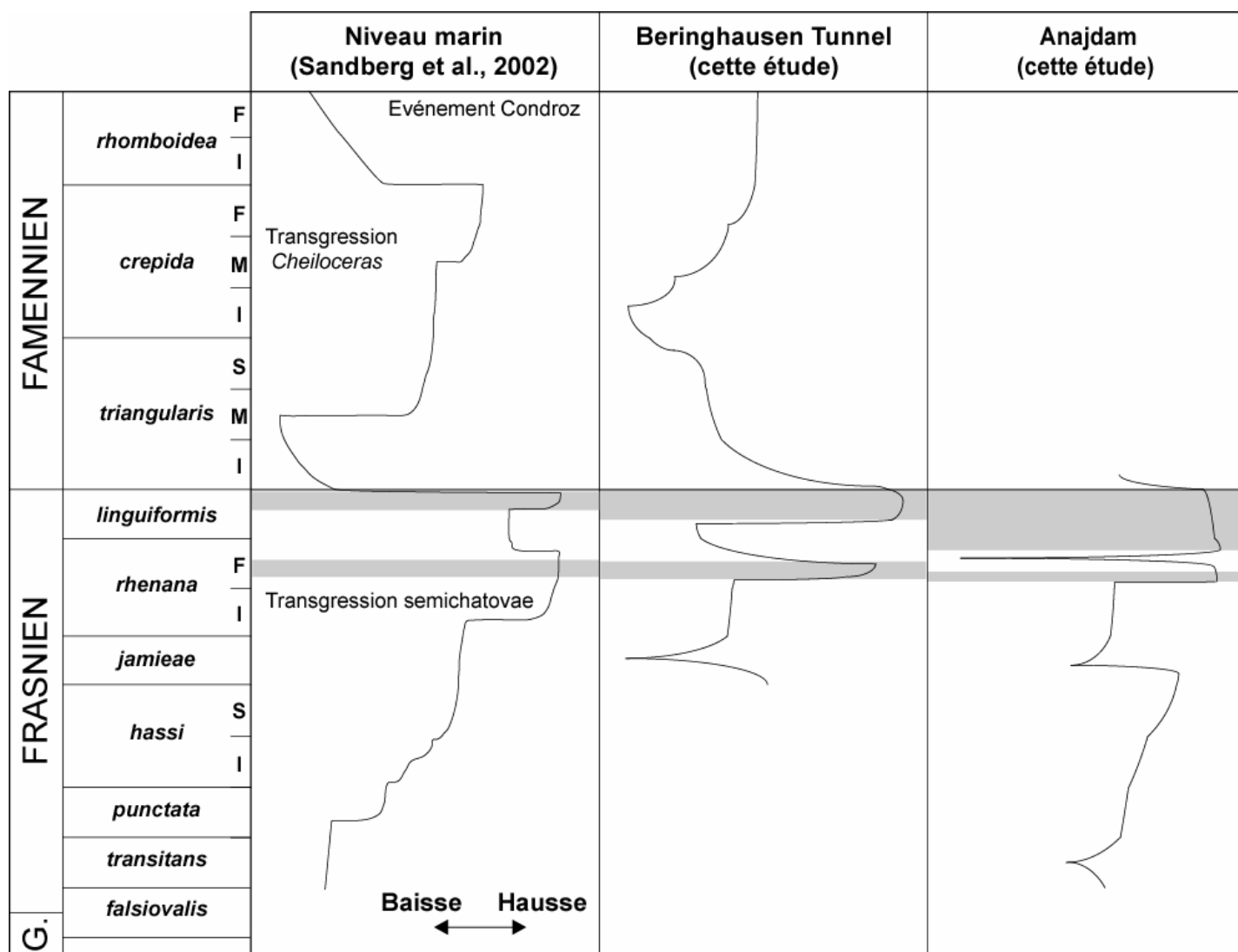
**Figure 2.** Evolution du signal de susceptibilité magnétique de la coupe de Beringhausen Tunnel (Allemagne) et interprétation en termes de variations du niveau marin et de cortège sédimentaire.

### 1.3 Comparaison avec les fluctuations eustatiques globales

La figure 3 permet de comparer les variations eustatiques, déduites à partir du signal magnétique des deux coupes références, avec la courbe eustatiques définies pour la région euraméricaine (Laurussia) par Sandberg et al. (2002). Les signaux eustatiques, obtenus pour les coupes de Beringhausen Tunnel et d'Anajdam, suivent relativement bien les variations à long terme du niveau marin définies par Sandberg et al. (2002). En particulier, la transgression *semitchatovae* (zone à *jamieae*-zone inférieure à *rhenana*) ainsi que les deux périodes de haut niveau marin correspondant aux horizons KW (zone supérieure à *rhénana* et zone à *linguiformis*) sont parfaitement enregistrées au niveau des coupes de Beringhausen Tunnel et d'Anajdam (**Figure 3**). La transgression *semichatovae* est un événement global, enregistré dans de nombreuses régions du globe, telles que l'Anti-Atlas Marocain (Dopieralska, 2003), la plate-forme Est-Européenne (Alekseev et al., 1996), la Meseta occidentale et le Massif Schisteux Rhénan (cette étude). Elle correspond à un approfondissement rapide du niveau marin, dont l'origine n'est pas encore précisément connue.

Concernant les fluctuations eustatiques au cours du Famennien inférieur, la coupe de Beringhausen Tunnel enregistre la chute du niveau marin à la limite F-F, qui provoque la disparition des plates-formes carbonatées récifales, au sommet de la zone inférieure à *triangularis* (**Figure 3**). La baisse du niveau marin aurait pu atteindre localement jusqu' à 100 mètres (Van Buchem et al., 1996; Racki, 1998b), ce qui pourrait indiquer l'installation d'une calotte glaciaire dans l'hémisphère sud (Sandberg et al., 2002). Cet événement glacio-eustatique marquerait la transition entre le climat de type "greenhouse", typique du Dévonien basal, et le climat de type "icehouse", typique du Carbonifère. Enfin, la coupe de Beringhausen Tunnel enregistre la transgression *cheiloceras* (zone moyenne à *crepida*) (Walliser, 1985). Ce premier intervalle transgressif majeur, au cours du Famennien, résulterait d'un épisode interglaciaire de réchauffement climatique (Sandberg et al., 2002).

Notre étude du magnétisme des roches sur des terrains du Dévonien supérieur a donc permis d'associer les variations du signal magnétique primaire, liées aux apports détritiques, aux fluctuations du niveau marin. L'un des résultats majeur de notre travail est d'avoir mise en évidence un changement important dans l'apport détritique à la limite F-F, vraisemblablement dû à une perturbation climatique majeure: la mise en place d'une période de refroidissement au cours du Famennien inférieur.



**Figure 3.** Comparaison des variations eustatiques, à la limite F-F, obtenues à partir du signal de susceptibilité magnétique des coupes de Beringhausen Tunnel et d’Anajdam, avec la courbe eustatique obtenue pour la zone Euraméricaine par Sandberg et al. (2002).

## 2. SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RESULTATS DE GEOCHIMIE INORGANIQUE

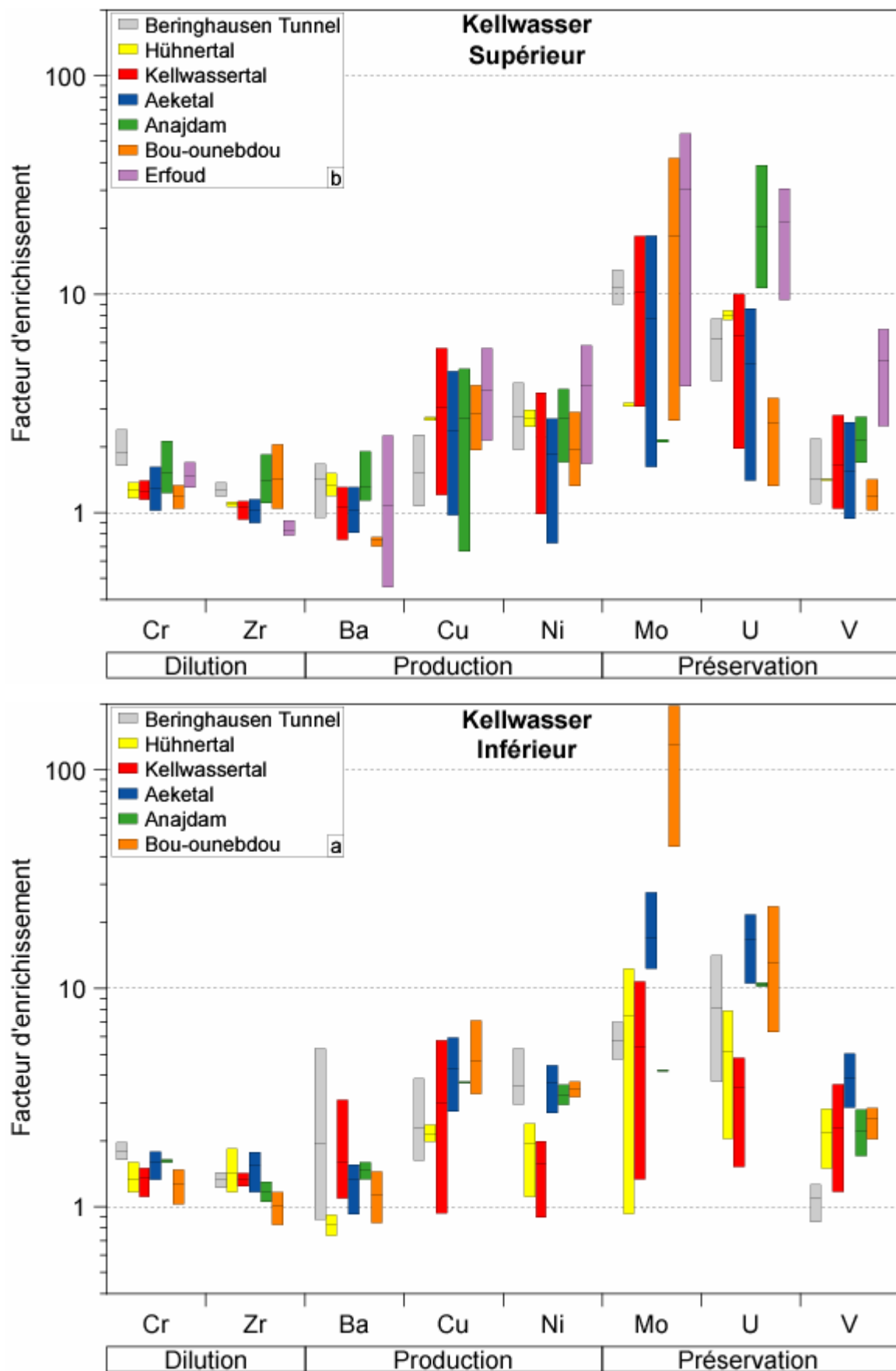
D'après nos données, dans chaque coupe étudiée, les horizons KW sont caractérisés par une hausse plus ou moins importante des marqueurs de productivité (Ba, Cu, Ni) et des conditions réductrices (Mo, U, V) et par une diminution des marqueurs du flux détritique (Ti, Zr, Cr, Th). La figure 4 synthétise les variations majeures de ces éléments pour les deux horizons KW à partir du calcul des facteurs d'enrichissement (FE). A partir de cette figure, il apparaît que les fluctuations géochimiques ne sont pas similaires au sein de chaque horizon KW et varient en fonction de l'environnement de dépôt.

### 2.1 *Par régions*

#### 2.1.1 En Allemagne

Dans la région du Harz, les données géochimiques nous ont permis de mettre en évidence une différence d'enrichissement des marqueurs de productivité (Ba, Cu, Ni) et des conditions réductrices (Mo, U, V) entre les deux horizons KW. Les valeurs maximales sont enregistrées au sein de l'horizon KW inférieur (**Figure 4a**). Ceci est particulièrement visible à Aeketal et, dans une moindre mesure, à Hühnertal et Kellwassertal. L'horizon KW supérieur présente des enrichissements plus modérés pour chacune des trois coupes (**Figure 4b**).

Dans le Massif Schisteux Rhénan, la coupe de Beringhausen Tunnel présente des valeurs d'enrichissement proches des valeurs observées pour les coupes de Kellwassertal et d'Hühnertal. Contrairement aux coupes du Harz, la coupe de Beringhausen Tunnel n'enregistre pas de différence notable d'enrichissement pour les éléments sensibles aux conditions redox entre les deux horizons KW. Par contre, cette coupe présente des enrichissements bien marqués en éléments liés à la productivité primaire (Ba, Ni) au sein de l'horizon KW inférieur, alors qu'ils sont moins importants au niveau de l'horizon KW supérieur (**Figure 4a et b**).



**Figure 4.** Gamme des facteurs d'enrichissement (FE) de certains éléments géochimiques pour (a) l'horizon Kellwasser inférieur et (b) l'horizon Kellwasser supérieur.

### 2.1.2 Au Maroc

La Meseta Occidentale et l'Anti-Atlas présentent des variations géochimiques intéressantes et variées au sein des horizons KW. Dans la Meseta occidentale, l'enregistrement géochimique des horizons KW n'est pas identique pour les deux coupes étudiées dans cette région. Au niveau de la coupe de Bou-Ounebdou, le signal géochimique est semblable à l'enregistrement géochimique de la coupe d'Aeketal. L'horizon KW inférieur présente les enrichissements les plus élevés en éléments marqueurs de la productivité et des conditions réductrices (**Figure 4a**). A Anajdam, le contraire est observé. L'horizon KW inférieur est caractérisé par des enrichissements moindres que ceux de l'horizon KW supérieur (**Figure 4a et b**).

La coupe d'Erfoud, qui ne présente qu'un seul horizon KW, enregistre les enrichissements les plus importants (**Figure 4b**). Ceci est particulièrement vrai pour les éléments marqueurs de conditions réductrices (Mo, U, V). Comme nous l'avons signalé dans le complément du chapitre VII, les valeurs maximales sont toujours enregistrées quelques centimètres avant la limite F-F, au sein de la zone à *linguiformis*.

## 2.2 *Reconstitution des conditions de dépôts à la limite F-F*

Les sept coupes étudiées, reflètent différents types d'environnements de dépôts. La coupe de Beringhausen Tunnel correspond à un environnement de plate-forme proximale d'après Schülke et al., (2003). Les coupes du Harz reflètent un environnement de haut fond marin (Schindler, 1990). Les coupes de la Meseta occidentale appartiennent à un environnement de plate-forme externe (Lazreq, 1999, Chakiri, 2002). La coupe d'Erfoud a été interprétée comme représentant un environnement de rampe médiane à externe (Médina, 2004), mais des interrogations existent encore sur la position bathymétrique exacte de cette coupe.

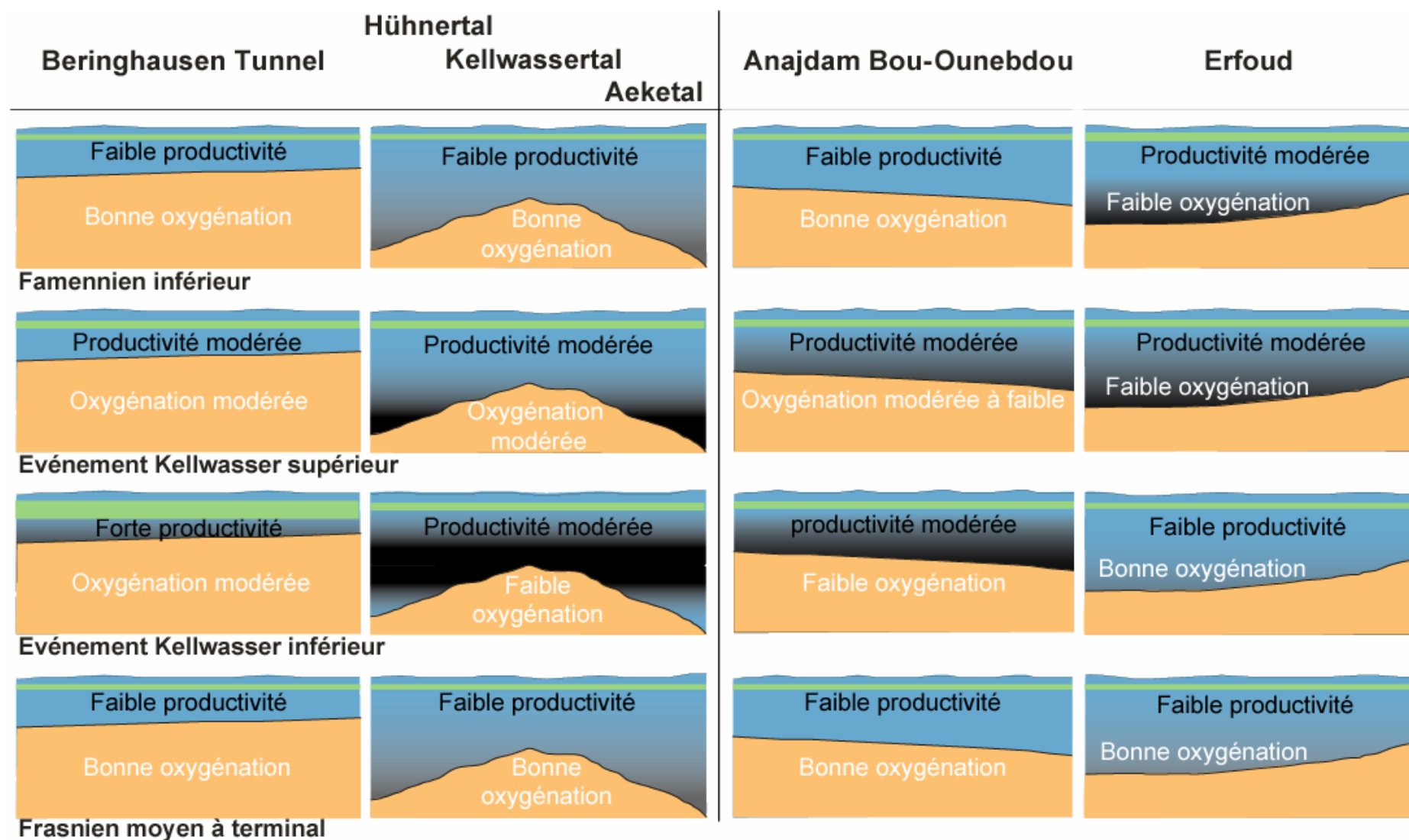
La coupe de Beringhausen Tunnel correspond donc à l'environnement le moins profond et le plus proximal étudié. Les coupes de la région du Harz représentent un environnement relativement peu profond mais pouvant être éloigné du continent. Les coupes de la Meseta occidentale et la coupe d'Erfoud correspondent aux environnements les plus profonds étudiés. Pour chacun de ces environnements, la distance par rapport au continent ainsi que l'épaisseur de la tranche d'eau varient. Le premier de ces deux paramètres participe au contrôle de l'apport en éléments nutritifs, favorisant la production primaire, et en éléments détritiques, contribuant à la dilution de la MO dans les sédiments. Le second paramètre participe au contrôle de l'oxygénation du milieu, et par conséquent à la préservation de la MO.

A partir des ces résultats et connaissant le type d'environnement de chaque région étudiée, nous avons pu réaliser une représentation schématique de l'enregistrement des conditions de dépôts à la limite F-F dans les différents environnements étudiés (**Figure 5**).

Nous en avons déduit que jusqu'à la base de l'horizon KW inférieur, tous les environnements sont caractérisés par des conditions "normales", c'est-à-dire, une bonne oxygénation et une productivité modérée. L'horizon KW inférieur correspond à une première période de perturbations, marquée par la mise en place de conditions réductrices (hausse de la concentration en Mo, U, V) dans la plupart des régions étudiées, hormis dans l'Anti-Atlas et par une hausse de la productivité (hausse de la concentration en Ba, Cu, Ni), principalement enregistrée à Beringhausen Tunnel.

La seconde perturbation correspond à l'horizon KW supérieur, qui est aussi caractérisé par la mise en place de conditions appauvries en O<sub>2</sub> et par une hausse modérée à forte de la productivité. Cet horizon est principalement enregistré au niveau de la coupe d'Erfoud, où les valeurs les plus élevées des marqueurs géochimiques ont été enregistrées. En revanche, il n'est pas ou peu enregistré au niveau des coupes de Bou-Ounebdou et d'Aeketal. Enfin, après cette seconde période de perturbations environnementales, les conditions redeviennent "normales" dans toutes les régions, hormis dans l'Anti-Atlas où l'appauvrissement en O<sub>2</sub> et la hausse de la productivité persistent jusque dans le Famennien inférieur.

Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été obtenus par de nombreux auteurs ayant étudié la limite F-F, en Allemagne (Bond et al., 2004; Pujol et al., in correction), en France (Paris et al., 1996; Tribovillard et al., 2004), en Pologne (Filipiak, 2002; Racki et al., 2002), aux Etats-Unis (Murphy et al., 2000a; Giles et al., 2002), en Oural (Yudina et al., 2002).



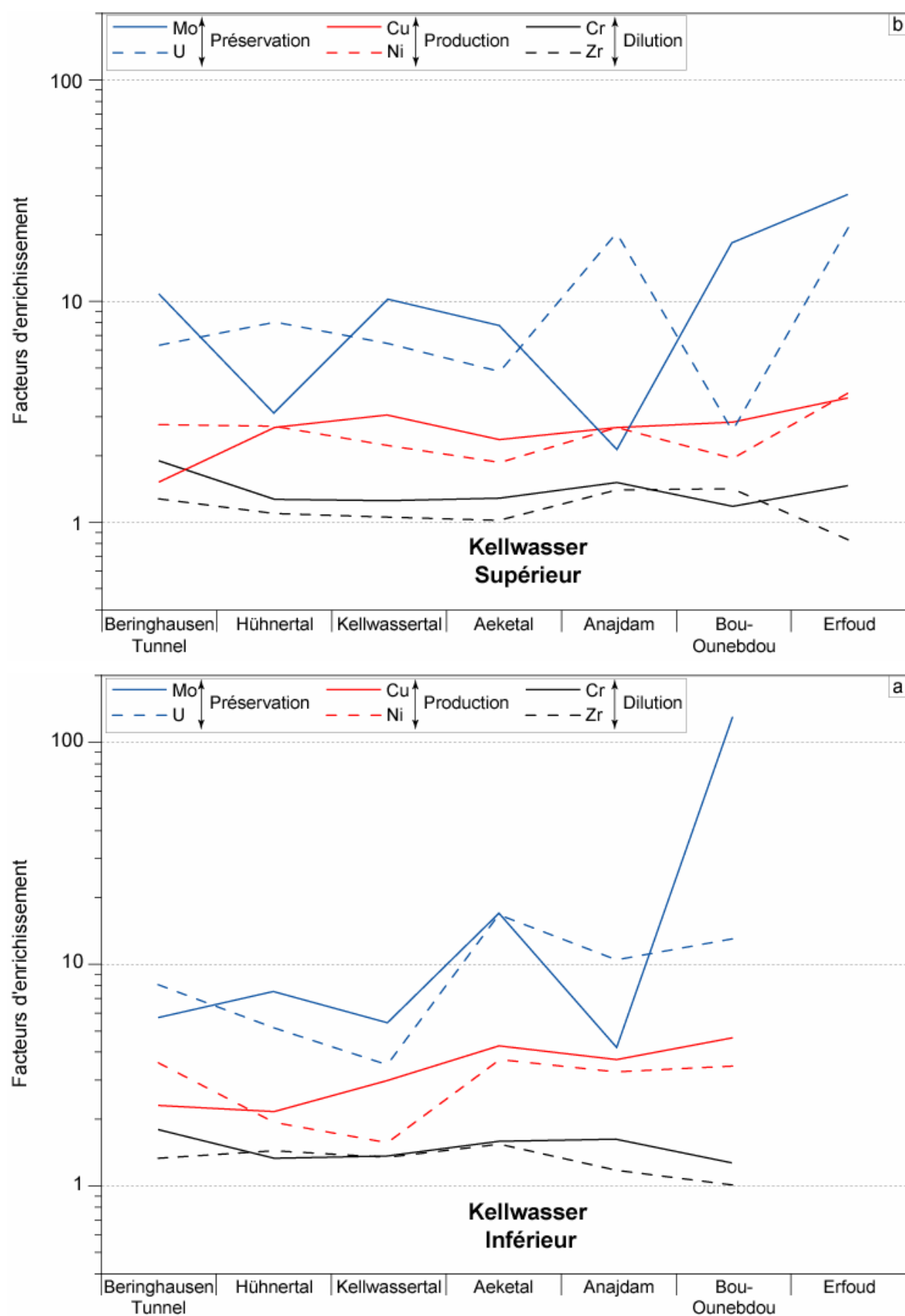
**Figure 5.** Représentation schématique de l'enregistrement des conditions de dépôts dans les différents environnements étudiés à la limite F-F.



## ***2.3 Implications sur le mode de formation des horizons Kellwasser***

L'un des résultats saillants de notre travail sur l'étude géochimique des horizons KW est d'avoir souligné l'existence de différences dans l'enregistrement géochimique pour ces deux horizons particuliers. D'un point de vue géochimique, l'événement KW inférieur semble être limité aux environnements marins relativement peu profonds de type plate-forme proximale (Beringhausen Tunnel) et hauts-fonds marins (Aeketal, Hühnertal) et localement dans certaines coupes de plate-forme externe (Bou-Ounebdou). En revanche, il n'est pas ou peu enregistré dans certaines coupes du Maroc (Anajdam et Erfoud). De plus, cet événement est marqué par une productivité plus importante dans les environnements les plus proximaux (Beringhausen Tunnel). A l'inverse, l'événement KW supérieur est mieux enregistré dans les environnements de type bassin, comme à La Serre, où les pics de marqueurs de productivité et de niveau d'O<sub>2</sub> sont les plus importants mais aussi dans certains environnements de plates-formes externes (Anajdam, Erfoud), où les pics d'enrichissement, bien que nettement plus faibles, sont bien marqués. Ces conditions de faible niveau d'O<sub>2</sub> peuvent persister dans le Famennien au niveau des environnements profonds (La Serre) et localement dans certains environnements de plates-formes externes (Erfoud). De ces constatations, nous avons conclu que les horizons KW résultaient vraisemblablement de deux modes de formations différents que nous allons détailler ci-après.

Le second résultat majeur de notre travail est d'avoir estimé l'influence que peuvent avoir les phénomènes de dilution, de production et de préservation durant la formation des horizons KW. A partir de la figure 6, nous observons une gradation dans l'enrichissement des trois types de marqueurs. Les marqueurs des apports détritiques, Cr et Zr, sont les éléments les moins enrichis au sein des horizons KW (FE < 2,0) et présentent les plus faibles variations d'une coupe à une autre. Les éléments marqueurs de la productivité primaire, tels que Cu et Ni, sont légèrement plus enrichis (FE < 5,0). Enfin, les éléments, sensibles aux conditions réductrices (Mo, U), sont les plus enrichis au niveau des horizons KW (FE > 5). Par ailleurs, ce sont aussi ces mêmes éléments qui présentent les plus importantes variations entre les différentes coupes étudiées. De ces constatations, nous avons déduit que le facteur de préservation, contrôlé par la teneur en O<sub>2</sub>, était vraisemblablement le facteur qui avait la plus grande influence au cours du dépôt des deux horizons KW. La détermination des facteurs environnementaux contrôlant l'oxygénation des environnements marins sera l'objet de la dernière partie de ce mémoire.



**Figure 6.** Comparaisons spatiales des valeurs moyennes des facteurs d'enrichissement au sein des horizons Kellwasser pour les sept coupes étudiées.

### 3. LA LIMITE FRASNIEN-FAMENNIEN: SCENARIO ET MODELE DE DEPÔT

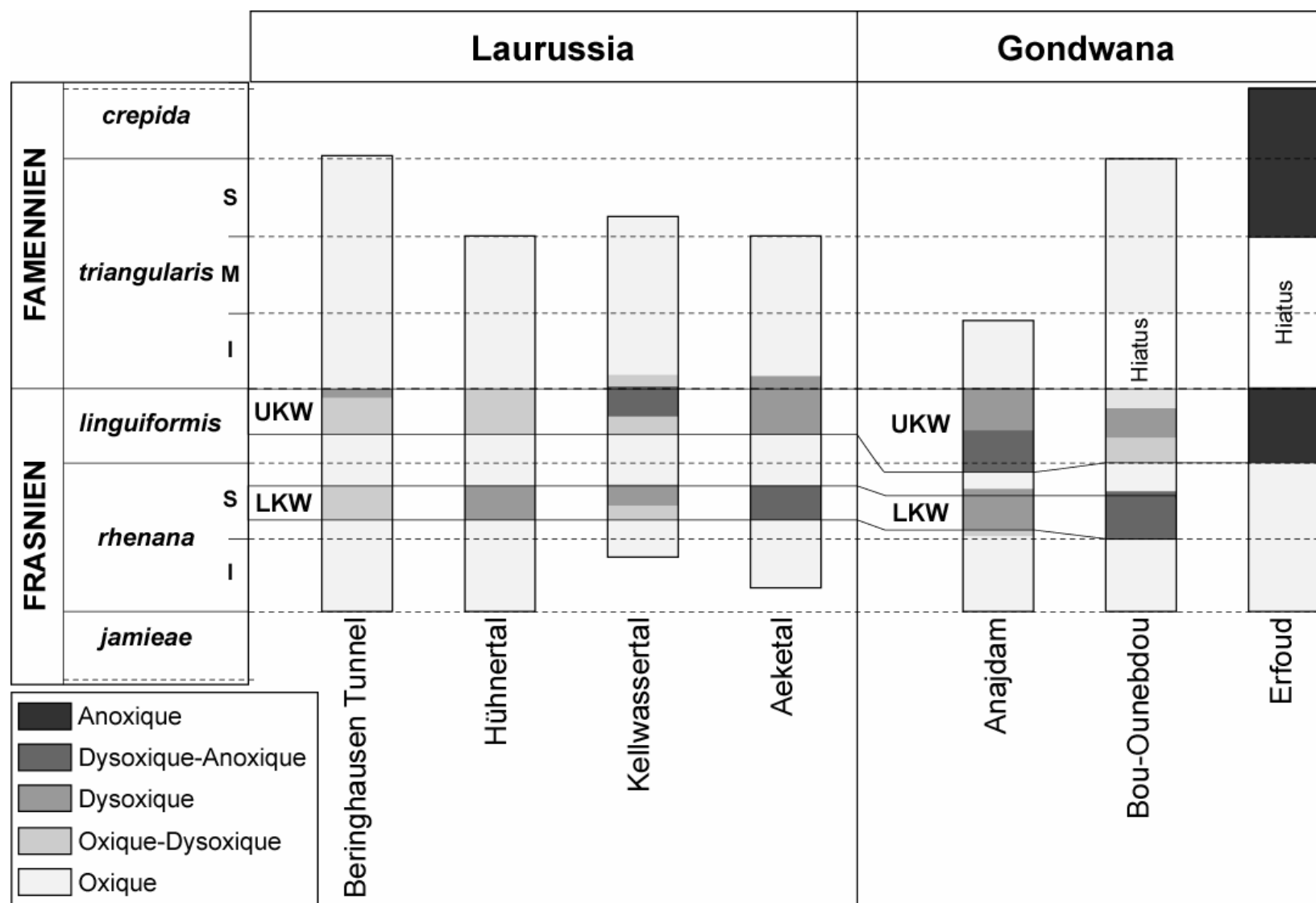
#### 3.1 *L'appauvrissement en O<sub>2</sub>: un facteur déterminant*

Parmi les différents paramètres étudiés, le degré et la durée de l'appauvrissement en O<sub>2</sub> des eaux de fonds (conditions dysoxiques, anoxiques ou euxiniques) sont les paramètres qui varient le plus en fonction de la région étudiée et du milieu de dépôt considéré (**Figure 7**). Comme certains auteurs (e.g., Joachimski et Buggisch, 1993; Bond et al., 2004), nous considérons l'appauvrissement en O<sub>2</sub> dans les eaux de fonds comme le facteur déterminant pour expliquer la formation des horizons KW en Europe, en Afrique du Nord, contribuant ainsi probablement à la disparition, ou du moins, à la diminution de nombreuses espèces, genres et familles d'organismes marins.

A partir de nos résultats et d'après les données et modèles existant dans la littérature, nous proposons deux scénarios possibles pour expliquer la formation des horizons KW. Selon nous, chaque événement aurait une origine et donc un mode de formation, qui lui serait propre.

#### 3.2 *Mode de formation de l'horizon Kellwasser inférieur*

La mise en place de conditions réductrices au moment de la formation de l'horizon KW inférieur est principalement enregistrée dans les environnements proximaux et relativement peu profonds en Europe (Aeketal, Steinbruch Schmidt) et en Afrique du Nord (Bou-Ounebdou). En revanche, cet appauvrissement en O<sub>2</sub> est faiblement enregistré dans les environnements les plus profonds (La Serre, Kowala) (Bond et al., 2004; Tribovillard et al., 2004; Riquier et al., 2005). A partir de cette constatation, il nous semble probable qu'un scénario, basé principalement sur le modèle, proposé par Pedersen et Calvert (1990), qui s'appuie essentiellement sur la production primaire, semble le plus adéquat pour expliquer la formation du premier horizon noir à la limite F-F.



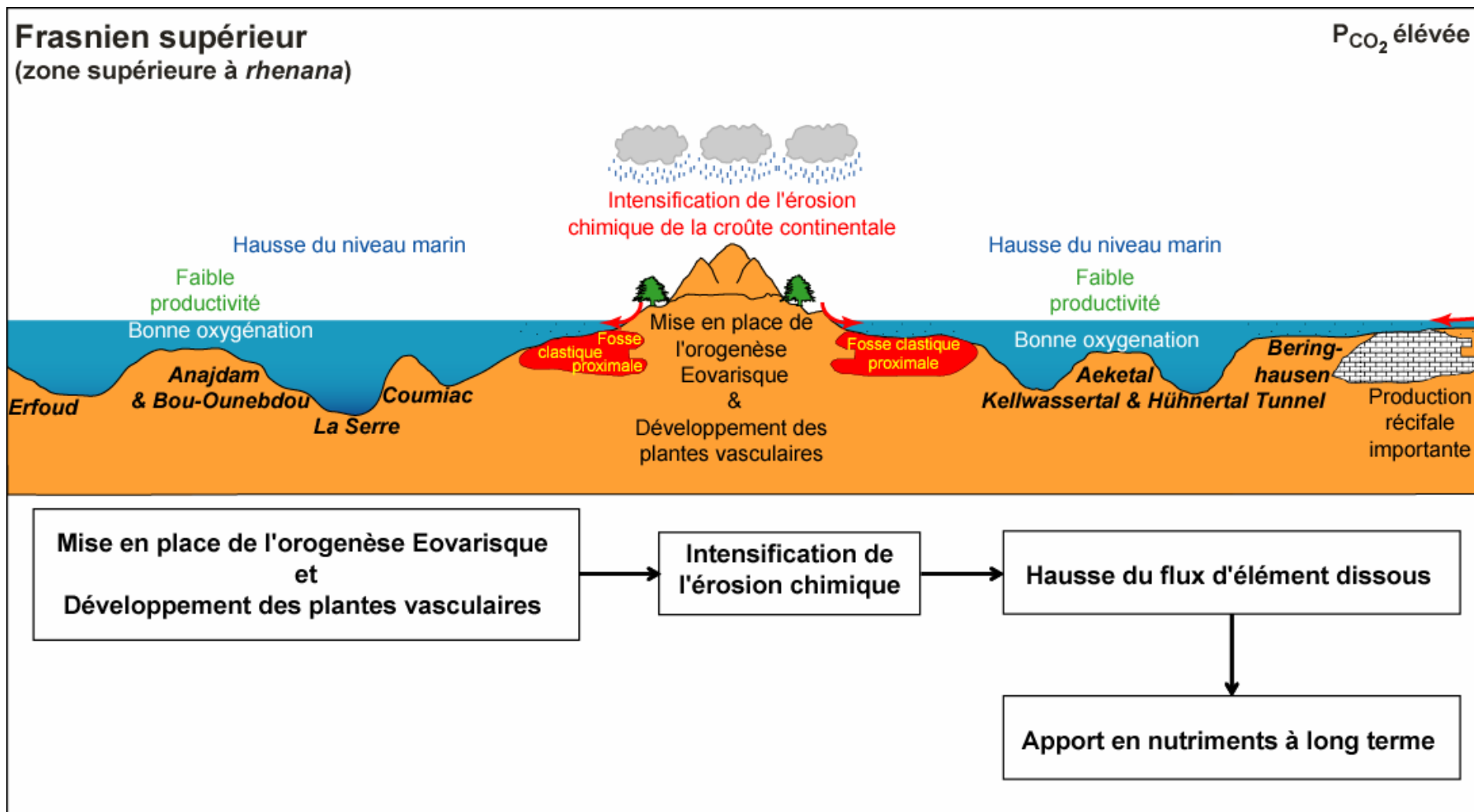
**Figure 7.** Distribution spatio-temporelle des conditions d'oxygénation au niveau des marges Sud Laurussia et Nord Gondwana à la limite F-F.

L'horizon KW inférieur s'est formé durant un épisode d'appauvrissement en O<sub>2</sub>, que nous nommerons l'événement anoxique de la zone supérieure à *rhenana*. Selon nous, cet événement résulterait d'une hausse de la productivité primaire dans les eaux de surface. Ceci aurait favorisé une consommation accrue d'O<sub>2</sub> dissous dans les eaux de plate-forme et ainsi diminué l'oxygénation du milieu marin. Cette amplification de la productivité n'a pu avoir lieu que grâce à une eutrophisation des environnements marins peu profonds, due à un apport accru de nutriments (P et N). Les nutriments ne peuvent avoir que deux origines. Ils peuvent provenir :

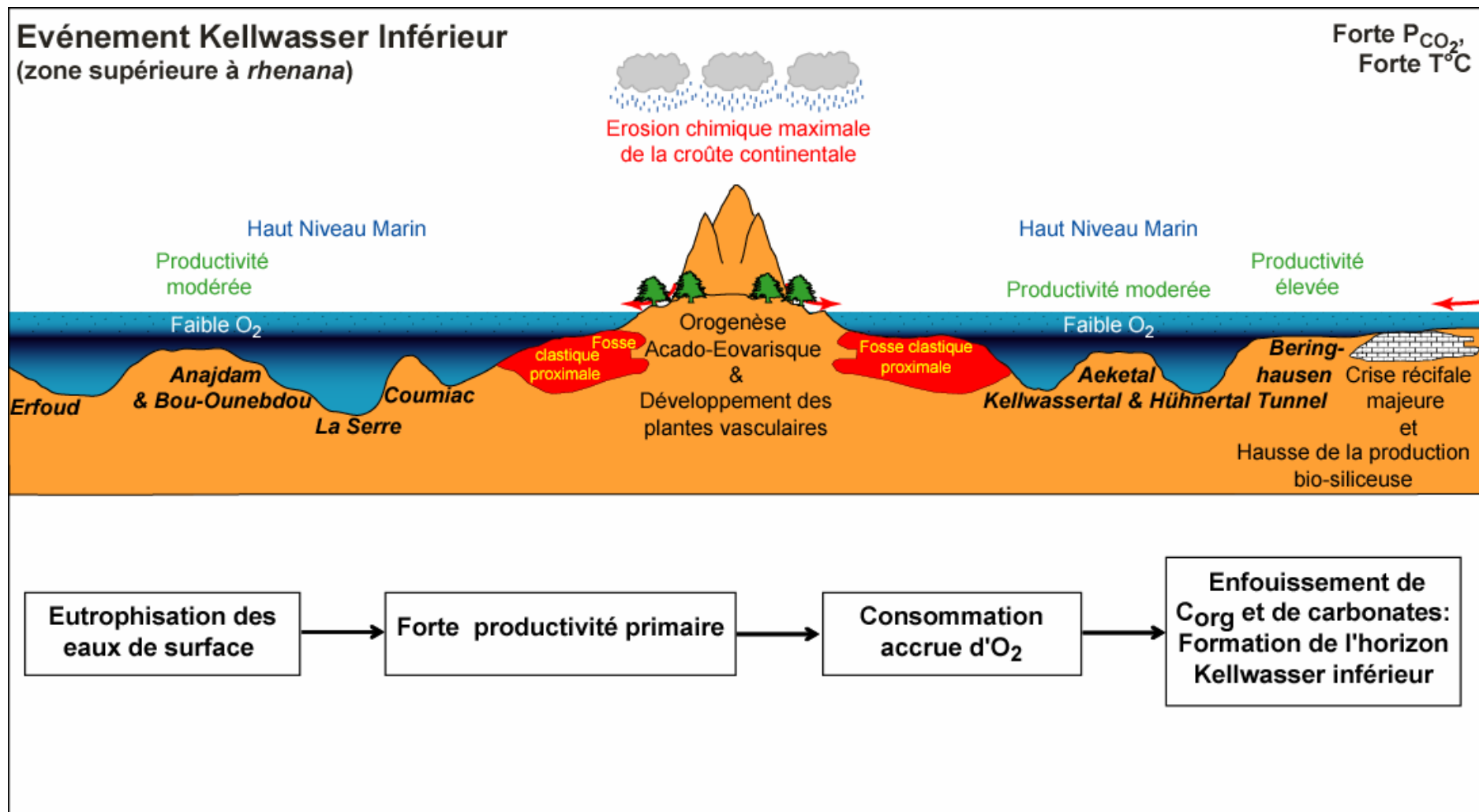
- soit de l'altération des roches sur les continents et être apportés sous forme dissoute en même temps que le flux terrigène dans les environnements les plus proximaux,
- soit de la décomposition de la MO déposée sur les fonds marins.

Dans le cas de l'horizon KW inférieur, l'hypothèse d'une hausse des nutriments d'origine continentale semble la plus plausible, lorsque l'on connaît le contexte environnemental à la base du Frasnien terminal. Nous avons montré dans le chapitre I que le Dévonien, et plus particulièrement le Dévonien Terminal, était marqué par des changements environnementaux importants au niveau des continents, tels que le développement des plantes vasculaires (Algeo et al., 1995; Retallack, 1997) et la dénudation de la croûte continentale, soulevée par la mise en place de l'orogénèse éovarisque (Hladil, 2002; Averbuch et al., 2005). Ces deux phénomènes ont vraisemblablement provoqué une hausse importante de l'altération des sols et des roches et donc un apport plus important de nutriments vers le domaine marin (**Figure 8**). Ceci est en accord avec la modélisation, proposée par Goddérès et Joachimski (2002), qui induit l'anomalie en  $\delta^{13}\text{C}$ , enregistrée dans la zone supérieure à *rhenana*, par une hausse importante de l'apport en P vers les océans. Ainsi la fertilité des eaux de surface aurait été accrue de façon plus sensible dans les environnements de plates-formes que dans les domaines de bassins profonds (**Figure 9**).

L'hypothèse d'un apport en eaux froides et enrichies en nutriments, provenant des fonds marins par des phénomènes d'upwelling, est difficilement envisageable, puisque la plupart des environnements de bassins (La Serre, Kowala) ne sont pas caractérisés par des conditions anoxiques au cours de la zone supérieure à *rhenana* (Bond et al., 2004). Dans ces conditions, la MO était sûrement dégradée par oxydation avant d'atteindre les fonds marins.



**Figure 8.** Schéma des conditions paléoenvironnementales de part et d'autre de la chaîne éovarisque au cours du Frasnien supérieur.



**Figure 9.** Schéma des conditions paléoenvironnementales de part et d'autre de la chaîne éovarisque au cours de l'événement KW inférieur.

D'après Murphy et al. (2000), cette perturbation environnementale, qui serait donc provoquée par des paramètres d'origine continentale, pourrait expliquer le déclin progressif des organismes récifaux dès la base de la zone à *rhenana*, mis en évidence par Copper (2002). L'installation de conditions eutrophes dans les environnements les plus proximaux cause, entre autres, une diminution sensible de la luminosité, ce qui affecte la plupart des organismes, vivant dans la zone photique et ayant besoin de lumière pour vivre, ainsi que les organismes adaptés à des conditions oligotrophes. Les organismes récifaux, vivant dans les environnements de plates-formes peu profondes et ayant des exigences de vie relativement strictes, sont donc parmi les taxons les premiers touchés par cette perturbation environnementale.

### ***3.3 Mode de formation de l'horizon Kellwasser supérieur***

Contrairement à l'horizon KW inférieur, la mise en place de conditions réductrices correspondant à l'horizon KW supérieur est principalement enregistrée dans les environnements les plus profonds (La Serre, Kowala, Erfoud) (Bond et al., 2004; Tribovillard et al., 2004; Riquier et al., 2005), et relativement moins marquée dans les environnements plus proximaux en Europe (Aeketal, Hühnertal, Kellwassertal, Steinbruch Schmidt) et en Afrique du Nord (Bou-Ounebdou et Anajdam). A partir de cette constatation, il nous semble probable qu'un scénario, se basant principalement sur le modèle, proposé par Demaison et Moore (1980), qui privilégie la préservation de la MO par stratification des eaux, soit le plus à même d'expliquer la formation de ce second horizon noir à la limite F-F.

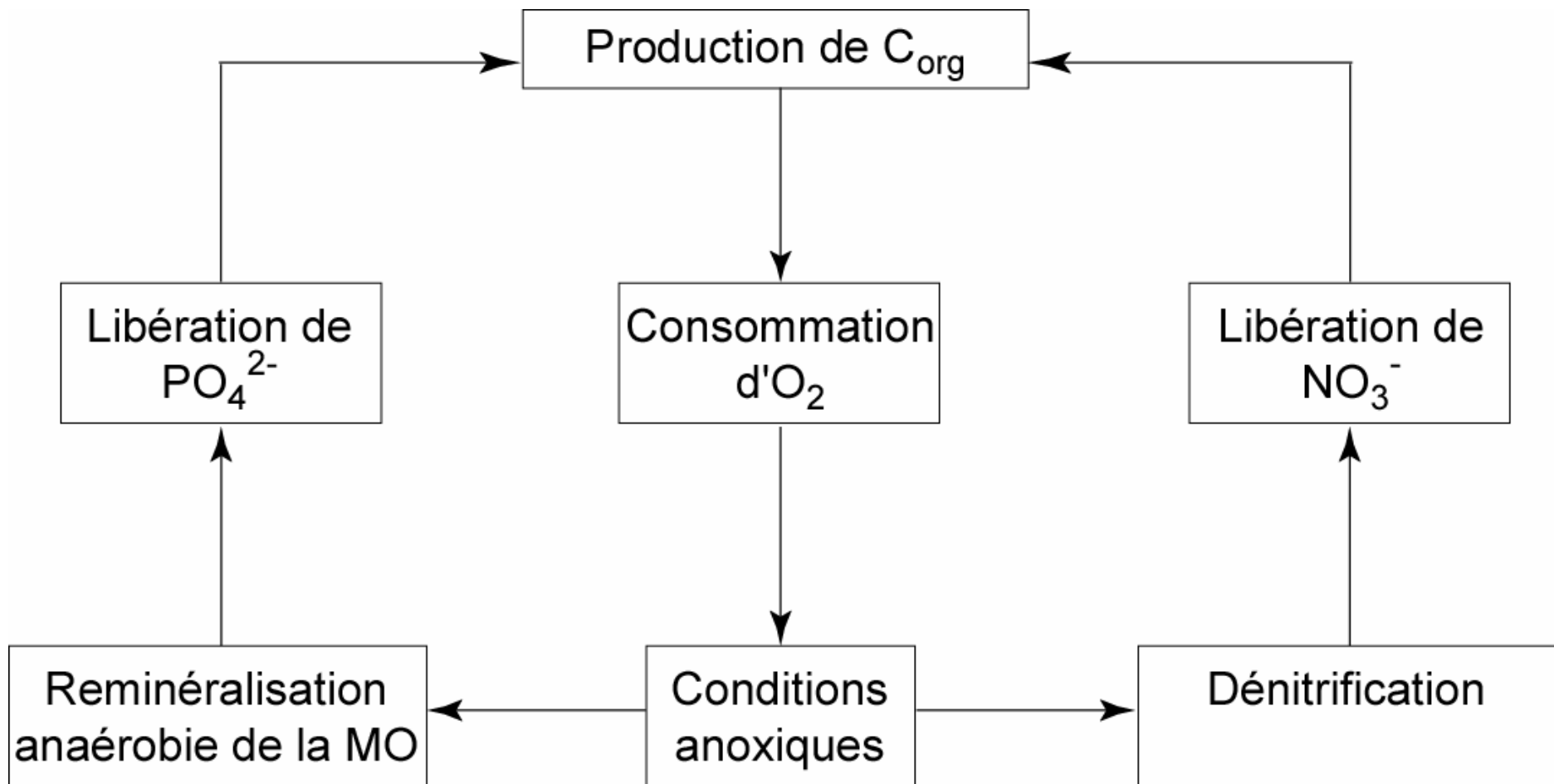
L'horizon KW supérieur s'est formé durant un second épisode d'appauvrissement en O<sub>2</sub>, que nous nommerons l'événement anoxique de la zone à *linguiformis*. Contrairement à l'événement anoxique de la zone supérieure à *rhénana*, ce second événement ne serait pas principalement contrôlé par la concentration à la surface des eaux en nutriments d'origine continentale, mais plutôt par la mise en place d'une stratification des eaux lors du confinement plus important des bassins. La mise en place de l'horizon KW supérieur correspond, en effet, à la période de plus haut niveau marin du Dévonien (Johnson et al., 1985; Sandberg et al., 2002). De ce fait, à cette période, l'apport en éléments continentaux et détritiques doit être minimal. Ceci a été confirmé par le pic négatif du signal de susceptibilité, enregistré dans la plupart des coupes, en particulier à Beringhausen Tunnel et à Anajdam, et par l'appauvrissement en éléments majeurs et traces d'origine détritique (Ti, Th, Zr, Cr).

Cette phase transgressive, à la base de l'horizon KW supérieur, n'a pas seulement provoqué la diminution de l'apport d'éléments détritiques dans le domaine marin, elle a sans



doute aussi favorisé la stratification des eaux et, par conséquent, l'appauvrissement en O<sub>2</sub> des environnements marins les plus profonds. Selon nous, les conditions réductrices se seraient donc d'abord formées en profondeur dans les environnements calmes de bassins. Puis, à la faveur de la remontée eustatique rapide enregistrée dans la zone à *linguiformis*, l'ennoiement de surfaces superficielles continentales se serait accompagné d'une migration latérale des conditions réductrices des environnements de bassins vers ceux des plates-formes. Les eaux appauvries en O<sub>2</sub> se seraient ainsi répandues dans les environnements plus proximaux (conformément au schéma de Tyson et Pearson, 1991). Par ailleurs, la stratification des eaux et la faible oxygénation des environnements les plus profonds peuvent aussi être favorisées par une diminution importante de la circulation océanique, du fait de la fermeture progressive des connexions marines pouvant exister entre la Paléothéthys et la Panthalassa (Copper, 1986; Young et al., 2000). Cette réduction des échanges entre les deux domaines océaniques résulterait des phénomènes tectoniques de collision liés à l'orogénèse éovarisque, qui débute quelques millions d'années avant cet épisode anoxique (Averbuch et al., 2005).

La mise en place de conditions anoxiques, associées à une période de haut niveau marin juste avant la limite F-F, a vraisemblablement favorisé la préservation et l'enfouissement de MO. Sous ces conditions anoxiques, voire euxiniques dans les environnements les plus profonds, la minéralisation et la libération de P à partir de la dégradation anaérobie de la MO, décrites par Ingall et Van Cappellen (1990) et Ingall et Jahnke, (1997) ont pu se produire. Le recyclage de phosphates s'est vraisemblablement accompagné d'une dénitrification de la MO (**Figure 10**). Cet excès de P et de N a pu être occasionnellement remonté à la surface par des phénomènes de réhomogénéisation, lors d'interruptions temporaires de la stratification des eaux (Wilde et Berry, 1984; Halas et al., 1992; Becker et House, 1994; Racki et al., 2002; Yudina et al., 2002). Cet apport en éléments nutritifs depuis les fonds marins a pu favoriser l'eutrophisation des milieux marins et ainsi stimuler en retour la production primaire (Hallas et al., 1994; Murphy et al., 2000; Filipiak, 2002; Racki et al., 2002). En période de haut niveau marin, un mélange saisonnier des eaux de mers peut avoir lieu dans les environnements proximaux, de type plates-formes internes, alors qu'au niveau des environnements plus profonds, de type bassins, seules les tempêtes majeures peuvent provoquer un brassage des eaux de fonds et ainsi ré-oxygéner temporairement les environnements hémi-pélagiques (Arthur et Sageman, 2004).

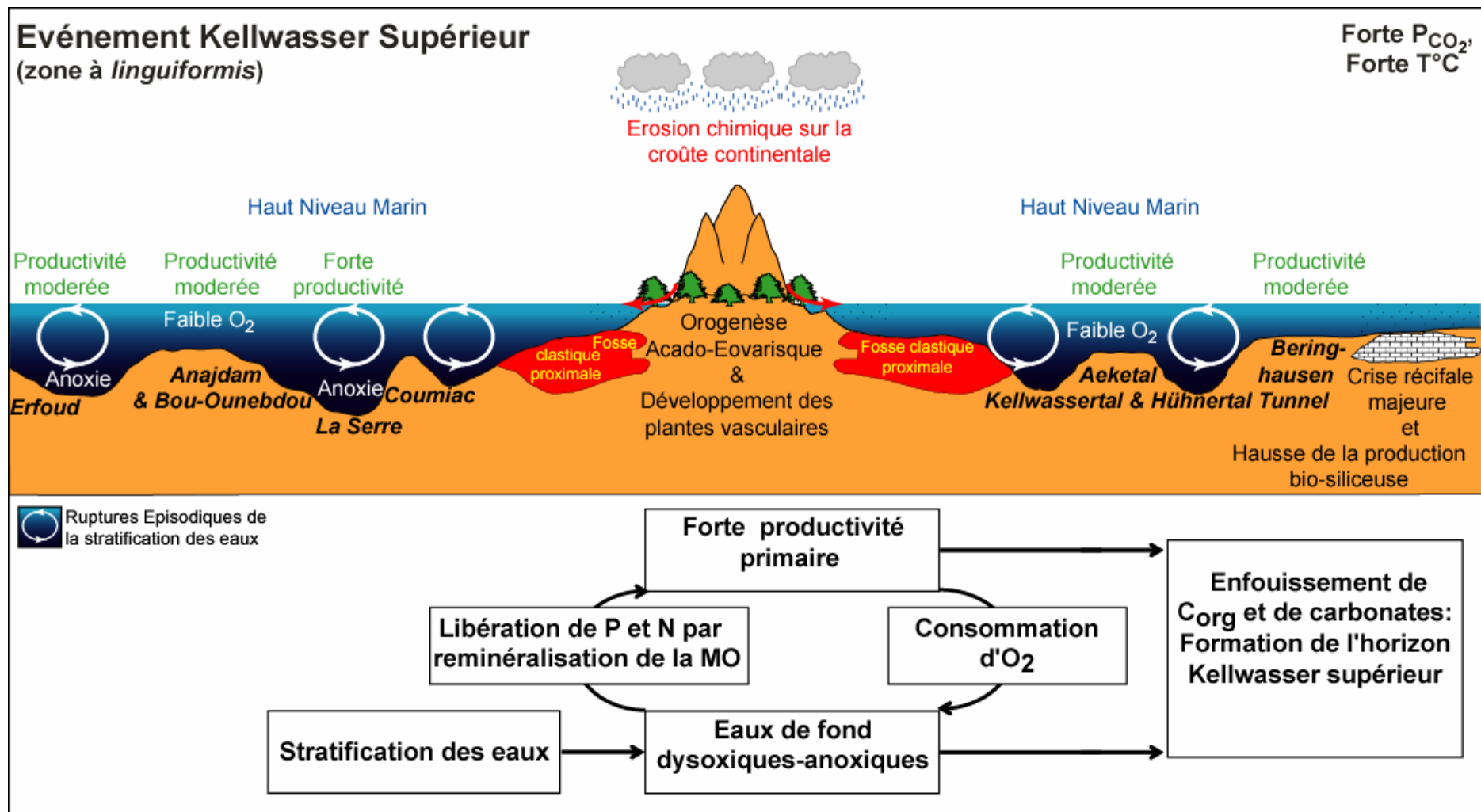


**Figure 10.** Diagramme montrant les relations de causes à effets (positives ou négatives) créant le cycle entre la mise en place de conditions anoxiques sur les fonds océaniques et la production organique en surface (modifié d'après Berner, 2003 et Saltzman, 2005).

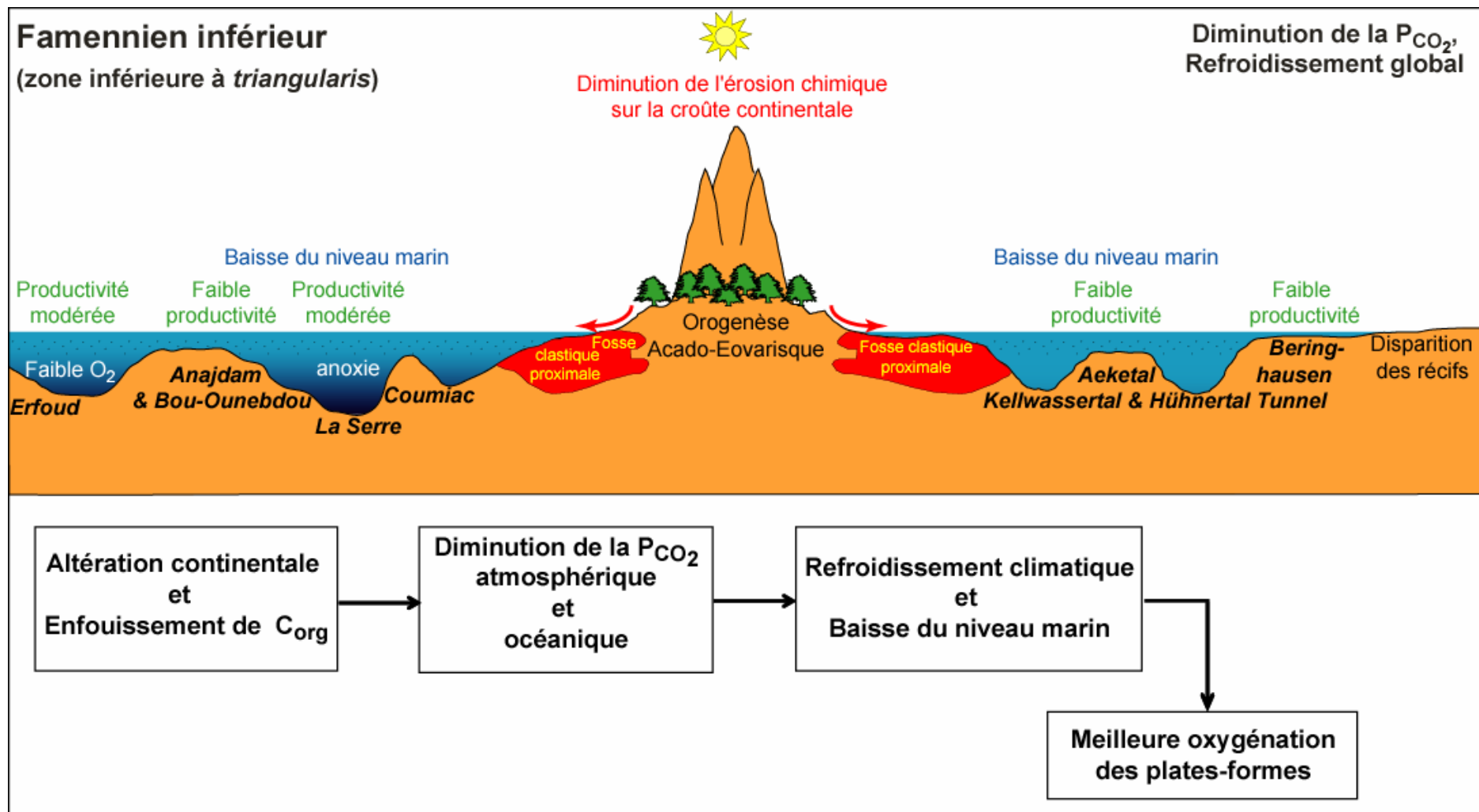
Si plusieurs périodes d'échanges océaniques entre les environnements superficiels et les environnements profonds ont eu lieu à la limite F-F, alors un cycle auto-entretenu a pu se créer entre les phénomènes d'anoxie, de régénération du P sur les fonds océaniques, et ceux d'eutrophisation et de productivité primaire en surface (Ingall et Jahnke, 1997; Murphy et al., 2000a) (**Figure 11**).

Dans les environnements les moins profonds, l'arrêt du dépôt de faciès noir, typique de l'événement KW, coïncide avec l'enregistrement d'une phase régressive majeure, qui va persister jusqu'à la zone moyenne à *triangularis*, voire jusqu'à la zone à *crepida*. Cette régression est marquée par de nombreux hiatus en Allemagne (Piecha, 2002), au Maroc (Lazreq, 1999; Chakiri, 2002), en Amérique du Nord (Van Buchem et al., 1996) et en Chine (Chen et Tucker, 2004). Cette baisse du niveau marin a sans doute favorisé une meilleure oxygénation des eaux les moins profondes et, par conséquent, une préservation plus difficile de la MO dans les environnements de plates-formes (**Figure 12**). Cependant, dans de nombreuses coupes, l'anomalie positive en  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  ainsi que la hausse de la concentration de certains marqueurs géochimiques persistent jusque dans les zones inférieure à moyenne à *triangularis*. D'après Goddard et Joachimski (2004), cette persistance s'expliquerait par l'altération des plates-formes carbonatées, émergées par la baisse du niveau marin.

Le modèle, proposé ici pour la formation de l'horizon KW supérieur, pourrait aussi expliquer les extinctions progressives des organismes enregistrées à l'intérieur de cet horizon sédimentaire. La mise en place de conditions anoxiques à l'interface eau-sédiment, dans les environnements de plates-formes, au cours de la phase transgressive fini-Frasnien, aurait provoqué la disparition précoce de certains organismes benthiques, tels que les trilobites (Schindler, 1993; Feist et Schindler, 1994) et les ostracodes (Casier, 1987; Olempska, 2002) à la base de l'horizon KW supérieur. La mise en place de ruptures épisodiques de la stratification des eaux et le refroidissement climatique à la limite F-F pourraient expliquer, quant à elle, la disparition plus progressive et plus tardive d'organismes pélagiques, tels que les goniatites et les homoctenides (Walliser et al., 1989; Schindler, 1990; Becker et House, 1994).



**Figure 11.** Schéma des conditions paléoenvironnementales de part et d'autre de la chaîne éovarisque au cours de l'événement KW supérieur.



**Figure 12.** Schéma des conditions paléoenvironnementales de part et d'autre de la chaîne éovarisque au cours du Famennien inférieur.

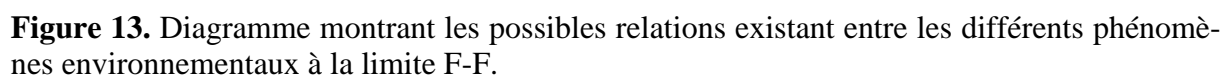
## 4. CONCLUSIONS

### *4.1 Le Dévonien et le cycle du carbone*

Notre étude a donc montré que les deux horizons KW, qui se traduisent chacun par une hausse de l'enfouissement de  $C_{org}$  à une vaste échelle géographique (Joachimski et al., 1994; 2002), sont les résultats de l'interaction de phénomènes variés, qui sont synthétisés dans la figure 13. D'après notre étude, l'horizon KW inférieur résulterait donc principalement de processus favorables à une hausse accrue de la production de MO, tels que la libération de nutriments dans les environnements marins, suite à une intensification de l'altération continentale, alors que l'horizon KW supérieur serait fortement influencé par le développement d'une stratification des eaux, provoquée par une faible ventilation et des connexions marines restreintes. La plupart des phénomènes, qui interagissent pour former les horizons KW, interviennent dans l'évolution à long terme du cycle du C et sont principalement contrôlés par deux processus géologiques fondamentaux, que sont le climat et la tectonique (Rudiman, 1997). A ces deux processus, il faut aussi ajouter un processus biologique, qui est spécifique au Dévonien, le développement des plantes vasculaires (Algeo et al., 1995; Berner, 1998).

Plus globalement, comme il a été montré dans le chapitre I, la formation des horizons KW intervient au cœur d'une période de perturbations importantes du cycle du carbone à long terme. Le Dévonien et, plus particulièrement, le Dévonien moyen à supérieur, est une période caractérisée par la diminution importante de la concentration en  $CO_2$  atmosphérique, associée à une augmentation de l'enfouissement de  $C_{org}$  (Beerling et al., 2001; Osborne et al., 2004; Beerling et Berner, 2005). Selon nous, ces tendances peuvent s'expliquer en grande partie par les perturbations environnementales, provoquées par :

- l'activité tectonique (relief, diminution de la circulation océanique),
- les fluctuations du niveau marin (périodes de haut niveau marin),
- les variations climatiques (température et précipitations), et
- des changements au niveau de la biosphère (développement de plantes vasculaires).



#### 4.1.1 Implications dans le domaine continental

La diminution sensible de la concentration en CO<sub>2</sub>, qui s'accompagne d'une hausse importante de la concentration en O<sub>2</sub>, est attribuée à l'influence du développement des plantes vasculaires (Algeo et al., 1995) et de la mise en place de l'orogénèse éovarisque (Averbuch et al., 2005) sur l'accélération de l'altération chimique des silicates (Berling et Berner, 2005). L'accrétion des plaques lithosphériques, au cours du Dévonien, et la mise en place de l'orogénèse éovarisque, durant le Dévonien supérieur, ont favorisé la création de nouvelles surfaces continentales, pouvant être altérées et érodées sous l'action d'agents chimiques et mécaniques. D'après les théories émises par Raymo et al. (1988) et Raymo (1991), durant une phase orogénique comme celle qui a été enregistrée au cours du Dévonien supérieur, l'altération chimique est favorisée dans les zones de montagnes, par des cassures mécaniques des roches et par un écoulement plus important en raison de l'effet orographique favorisant les précipitations. Elle est d'autant plus importante qu'elle affecte des systèmes montagneux mis en place en domaine équatorial et lors d'épisodes climatiques chauds (e.g., Collin et al., 1998). La hausse à long terme de l'altération continentale des silicates s'est traduite par une consommation accrue de CO<sub>2</sub> atmosphérique (e.g., Gaillardet et al., 1999).

Cette altération continentale a pu être favorisée grâce aux conditions climatiques de type greenhouse et aux variations eustatiques. Les fortes températures (Joachimski et al., 2004) ainsi que la hausse progressive du niveau marin (Sandberg et al., 2002), enregistrées au cours du Dévonien moyen à terminal jusqu'à la limite F-F, ont vraisemblablement stimulé une hausse de l'humidité et l'évaporation dans le domaine marin, et renforcé des précipitations dans le domaine continental sur les terrains en cours de surrection (Goddéris et Joachimski, 2004). L'altération chimique a aussi pu être favorisée par la colonisation des plantes vasculaires sur les continents. Parmi les innovations évolutives, liées à cette colonisation, le développement d'un système racinaire a permis un meilleur contact entre les végétaux et les roches, et ainsi une hausse des prélèvements en nutriments dans les sols (Algeo et al., 1995).

A l'échelle du Dévonien supérieur, la mise en place de la chaîne éovarisque et le développement des plantes vasculaires ont probablement assuré un apport permanent en éléments nutritifs dans le domaine marin. La mise en place de ces deux phénomènes a vraisemblablement eu un effet majeur sur le cycle du carbone, et aurait donc provoqué cette baisse drastique du CO<sub>2</sub> atmosphérique sur quelques Ma, entre 380 et 360 Ma, avant un retour à une certaine stabilisation de la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique au cours du Carbonifère.



### **4.1.2 Implications sur les environnements marins**

Au Dévonien moyen à supérieur, la hausse de l'altération continentale a dû se traduire par un apport en éléments dissous dans le domaine marin. Cette libération de nutriments dans les environnements marins a stimulé la production primaire marine dans les eaux de surface et favorisé la précipitation de  $C_{org}$ .

Selon nous, la hausse du niveau marin a eu aussi comme principale conséquence de permettre une meilleure préservation des éléments biogéniques (MO), en favorisant la mise en place d'une stratification des eaux et ainsi un appauvrissement en  $O_2$  des eaux de fonds. Comme nous l'avons évoqué ci-dessus pour le domaine continental, les conditions climatiques de type greenhouse ont pu contribuer à intensifier l'évaporation des eaux superficielles dans le domaine marin au cours du Dévonien. Cette évaporation a pu favoriser la formation d'eaux sur-salées et plus denses dans les environnements de plates-formes, qui ont pu ensuite migrer vers les fonds marins et ainsi contribuer à renforcer la stratification des eaux (Jochimski et Buggisch, 1993; Hallam et Wignall, 1997).

Le stockage massif de  $C_{org}$ , dans les sédiments marins, aboutissant à la formation des horizons Kellwasser a provoqué une hausse de la concentration en  $O_2$  et une baisse de la teneur en  $CO_2$  dans l'atmosphère. Cette diminution de la concentration en  $CO_2$  entraîne un refroidissement progressif du climat au Famennien ainsi qu'une diminution du taux d'altération continentale. Cette baisse de l'altération continentale a dû se traduire par un plus faible apport en P dissous dans le domaine marin, ce qui inhibe la production biologique et provoque une diminution du stockage de MO.

## **4.2 Conclusions générales**

L'étude pluridisciplinaire de sept coupes, situées en Allemagne (Beringhausen Tunnel, Aeketal, Kellwassertal et Hühnertal) et au Maroc (Bou-Ounebdou, Anajdam et Erfoud) a permis d'étudier les changements environnementaux, qui ont eu lieu au cours du Dévonien supérieur, et, plus particulièrement, à la limite F-F. Bien que distantes de plusieurs centaines de kilomètres, les quatre zones d'études (Montagne du Harz, Massif Schisteux Rhénan, Mesa-ta occidentale et Anti-Atlas) enregistrent des changements comparables à long terme, tels que les fluctuations du niveau marin, mais aussi des perturbations de plus courte durée, telles que la mise en place de conditions appauvries en  $O_2$  dans les eaux de fonds.

Notre étude à long terme de l'évolution du flux détritique à partir d'analyses du magnétisme des roches nous a permis :

(1) de mettre en évidence l'existence de similitudes en ce qui concerne l'enregistrement du signal détritique sur la bordure nord du Gondwana et sur la bordure sud de la Laurussia. Les variations observées dans l'enregistrement magnétique ont été mises en relation avec les variations globales du niveau marin et du climat.

(2) de distinguer trois grandes phases au cours du Dévonien supérieur:

- Du Frasnien inférieur au Frasnien moyen (zone à *transitans*-zone supérieure à *rhenana*), une période de remontée progressive du niveau marin est enregistrée. Cette période est perturbée par une courte phase régressive dans la zone à *jamieae*, mise en évidence au Maroc et en Allemagne.

- La phase transgressive s'achève au Frasnien supérieur par une période de changements rapides du niveau marin. Les deux horizons KW correspondent à deux périodes de haut niveau marin, séparées par une courte phase régressive.

- Enfin, le Famennien inférieur est marqué par la succession de deux périodes de fluctuations eustatiques. La limite F-F marque le début d'une phase importante de chute du niveau marin, enregistrée à l'échelle mondiale, qui semble durer jusque dans la zone inférieure à *crepida*. A cette période de bas niveau marin succède une nouvelle phase transgressive.

(3) de proposer une origine à ces variations du flux détritique en relation avec les fluctuations eustatiques. Selon les données présentées ici, la limite F-F correspond à une période de transition climatique majeure, marquant la mise en place d'une période de refroidissement au Famennien.

Notre étude à court terme des conditions paléoenvironnementales à partir d'études de géochimie inorganique nous a permis :

(1) de mettre en évidence des différences existant dans l'enregistrement des enrichissements des éléments géochimiques au sein des horizons KW.

(2) de distinguer l'importance des trois facteurs qui interagissent dans la formation d'horizons noirs riches en MO. Pour l'exemple des horizons KW, le phénomène de dilution est mineur. En revanche, l'importance des phénomènes de production et surtout de préservation est prépondérante.

(3) de proposer un scénario, qui suggère des modes de formations distinctes entre les horizons KW inférieur et supérieur. Selon nous, l'événement KW inférieur serait un exemple

du modèle de Pederson et Calvert (1990) privilégiant les processus de production de MO, alors que l'horizon KW supérieur résulterait de mécanismes environnementaux liés au modèle de Demaison et Moore (1980), qui accorde un rôle prépondérant au processus de préservation de la MO par stratification des eaux. Ces différences de formations pourraient expliquer les extinctions progressives des organismes récifaux et des taxons pélagiques et benthiques.

La démarche pluridisciplinaire, adoptée pour la réalisation de cette thèse, permet ainsi d'apporter des données nouvelles concernant la reconstitution des paléoenvironnements au Dévonien supérieur. Les résultats constituent un apport dans la compréhension de la mise en place d'horizons noirs riches en MO dans un contexte orogénique, lors d'une période de transition entre un climat de type "greenhouse" et un climat de type "icehouse". Selon nous, la consommation accrue de CO<sub>2</sub> atmosphérique par la hausse de l'altération continentale et l'enfouissement de C<sub>org</sub> dans des calcaires marins au cours du Dévonien supérieur est le facteur principal pouvant expliquer les perturbations environnementales, liées au cycle du carbone à long terme.

Au final, ces résultats contribuent, d'une part, à étoffer les bases de données sur les périodes d'événements anoxiques marins et, d'autre part, permettent de mieux cerner l'impact du stockage de C<sub>org</sub> sur le cycle du carbone et ses implications climatiques.

Enfin, d'un point de vue méthodologique, l'approche couplée entre le magnétisme des roches et la géochimie inorganique a permis de relater avec fiabilité les conditions de dépôt de sédiments relativement anciens, ayant subi une diagenèse assez poussée. En particulier, ces deux méthodes apportent des informations complémentaires sur l'importance des flux détritiques, et sur les phénomènes de diagenèse précoce lors de périodes anoxiques. L'utilisation de ces deux méthodes, distinctes mais complémentaires, est particulièrement adaptée pour l'étude des séries sédimentaires marines à dominante carbonatée.

# **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



# A

- Abramova, A.N., Artyushkova, O.V., 2004. The Frasnian-Famennian boundary in the Southern Urals. *Geological Quarterly*, 48, 217-231.
- Adelson, J.M., Helz, G.R. Miller, C.V., 2001. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 237-252.
- Aigner, T., 1985. Storm depositional systems. *Lecture Notes in Earth Sciences*, 3, 1-174.
- Alberti, H., Walliser, O.H., 1977. Überblick über die paläogeographische und tektonische Entwicklung des Westtharzes.- *Exkursionsführer Geotagung 77*, I, Exk. H: 172-178, 3 Abb., Göttingen (Geologie-Paläontologie Institut)
- Aldridge, R.J., 1988. Extinction and survival in the Conodonts. In: Larwood, G.P. (Eds). *Extinction and survival in the fossil record. Systematics Association Special Volume*, 34, 231-256.
- Alekseev, A.S., Kononova, L.I., Nikishin, A.M., 1996. The Devonian and Carboniferous of the Moscow Syncline (Russian Platform): stratigraphy and sea-level changes. *Tectonophysics*, 268, 149-168.
- Algeo, T.J., Lyons, T.W., (in press.). Mo-TOC covariation in modern anoxic marine environments: implication for analysis of paleoredox and -hydrographic conditions. *Paleoceanography*.
- Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206, 289-318.
- Algeo, T.J., Scheckler, S.E., 1998. Terrestrial-marine teleconnections in the Devonian: links between the evolution of land plants, weathering processes, and marine anoxic events. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B*, 353, 113-130.
- Algeo, T.J., Scheckler, S.E., Maynard, J.B., 2001. Effects of the Middle to Late Devonian spread of vascular land plants on weathering regimes, marine biota, and global climate. In: Gensel, P., Edwards, D. (Eds). *Plants invade the land: evolutionary and environmental approaches*. New York, Columbia Univ. Press. 213-236.
- Algeo, T.J., Schwark, L., Hower, J.C., 2004. High-resolution geochemistry and sequence stratigraphy of the Hushpuckney Shale (Swope Formation, eastern Kansas): implications for climate-environmental dynamics of the Late Pennsylvanian Midcontinent Seaway. *Chemical Geology*, 206, 259-288.
- Algeo, T.J., Berner, R.A., Maynard, J.B., Scheckler, S.E., 1995. Late Devonian oceanic anoxic events and biotic crises: "rooted" in the evolution of vascular land plants? *GSA Today*, 5, 64-66.
- Allen, R.E., 2003. Role of Role of diffusion-precipitation reactions in authigenic pyritization. *Chemical Geology*, 182, 461-472.
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V., 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, 208, 1095-1108.

- Andrews, J.T., Stravers, J.A., 1993. Magnetic susceptibility of Late Quaternary marine sediments, frobisher Bay, NWT: an indicator of changes in provenance and processes. *Quaternary Sciences Review*, 12, 157-167.
- Arthur, M.A., Sageman, B.B., 1994. Marine black shales: a review of depositional mechanisms and significance of ancient deposits. *Annual Review of Earth Planetary Science*, 22, 499-551.
- Arthur, M.A., Sageman, B.B., 2004. Sea-level control on source-rock development: perspectives from the Holocene Black Sea, the Mid-Cretaceous Western Interior Basin of North America, and the Late Devonian Appalachian Basin. In Harris, N. (Eds) *The Deposition of Organic-Carbon Rich Sediments: Models, Mechanisms, and Consequences. The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publications*, 82, 35-59.
- Arthur M.A., Dean, W.E., Pratt, L.M., 1988. Geochemical and climatic effects of increased marine organic carbon burial at the Cenomanian/Turonian boundary. *Nature*, 335, 714-717.
- Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., Brumsack, H.J., Schlanger, S.O., 1990. Stratigraphy, geochemistry, and paleoceanography of organic carbon-rich Cretaceous sequences. In: Ginsburg, R.N., Beaudoin, B. (Eds), *Cretaceous Resources, Events and Rhythms*. Kluwer Academic Publishing, Amsterdam, pp. 75-119.
- Averbuch, O., Tribouillard, N., Devleeschouwer, X., Riquier, L., Mistiaen, B., van Vliet-Lanoë, B., 2005. Mountain building-enhanced continental weathering and organic carbon burial as major causes for climatic cooling at the Frasnian-Famennian boundary (ca 376 Ma BP). *Terra Nova*, 17, 25-34.

## B

- Balinski, A., Olempska, E., Racki, G., (Eds) 2002. Biotic responses to the Late Devonian global events. *Acta Palaeontologica Polonica*, 47, 186-404.
- Barnerjee, S., Elmore, R.D., Engel, M.H., 1997. Chemical remagnetization and burial diagenesis: testing the hypothesis in the Pennsylvanian Belden Formation, Colorado. *Journal of Geophysical Research*, 102, 24825-24842.
- Becker, R.T., 1993. Anoxia, eustatic changes, and Upper Devonian to lowermost Carboniferous. In: House, M.R. (Eds). *The Ammonoidea. Environment, Ecology, and Evolutionary Changes*. Systematic Association Special Volume, 47, 115-163.
- Becker, R.T., House M.R., 1994. Kellwasser events and goniatite successions in the Devonian of Montagne Noire with comments on possible causations. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 169, 45-77.
- Becker, R.T., House, M.R., 1997. Sea-level changes in the Upper Devonian of the Canning Basin, Western Australia. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 199, 129-146.
- Becker, R.T., House M.R., 2000. Sedimentary and faunal succession of the allochthonous Upper Devonian at Gara d'Mrirt (Eastern Moroccan Meseta). *Notes et Mémoires, Service Géologique du Maroc*, 399, 109-114.

- Becker, R.T., House, M.R., Kirchgasser, W.T., Playford, P.E., 1991. Sedimentary and faunal changes across the Frasnian/Famennian boundary in the Canning Basin of Western Australia. *Historical Biology*, 5, 183-196.
- Beerling, D.J., Osborne, C.P., Chaloner, W.G., 2001. Evolution of leaf form in land plant linked to atmospheric CO<sub>2</sub> decline in the Late Paleozoic era. *Nature*, 410, 352-354.
- Beerling, D.J., Berner, R.A., 2005. Feedbacks and the coevolution of plants and atmospheric CO<sub>2</sub>. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102, 1302-1305.
- Belka, Z., 1991. Conodont colour alteration patterns in Devonian rocks of the eastern Anti-Atlas, Morocco. *Journal of African Earth Sciences*, 12, 417-428.
- Berner, R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268, 1-23.
- Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 605-615.
- Berner, R.A., 1990. Atmospheric carbon dioxide levels over Phanerozoic time. *Sciences*, 249, 1382-1386.
- Berner, R.A., 1991. A model for atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 291, 339-376.
- Berner, R.A., 1994. Geocarb II: a revised model of atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic times. *American Journal of Science*, 249, 59-91.
- Berner, R.A., 1997. The rise of plants and their effects on weathering and atmospheric CO<sub>2</sub>. *Science*, 276, 544-546.
- Berner, R.A., 1998. The carbon cycle and CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time: the role of land plants. *Philosophical Transactions of the Royal Society, Serie B*, 353, 75-82.
- Berner, R.A., 2001. Modelling atmospheric O<sub>2</sub> over Phanerozoic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 685-694.
- Berner, R.A., 2003. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature*, 426, 323-326.
- Berner, R.A., Canfield, D.E., 1989. A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 289, 333-360.
- Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. Geocarb III: a revised model of atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic times. *American Journal of Science*, 301, 182-204.
- Berner, R.A., Beerling, D.J., Dudley, R., Robinson, J.M., Wildman, R.A.Jr., 2003. Phanerozoic atmospheric oxygen. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 31, 105-134.
- Bierens de Haan, S., 1991. A review of the rate of pyrite oxydation in aqueous systems at low temperature. *Earth Science Reviews*, 31, 1-10.
- Bishop, J.K., 1988. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature*, 332, 341-343.



- Bond, D., Wignall, P.B., Racki, G., 2004. Extent and duration of marine anoxia during the Frasnian-Famennian (Late Devonian) mass extinction in Poland, Germany, Austria and France. *Geological Magazine*, 141, 173-193.
- Borradaile, G.J., Chow, N., Werner, T., 1993. Magnetic hysteresis of limestones: facies control? *Physic of the Earth and Planetary Interior*, 76, 241-252.
- Bouabdelli, M. 1989. Tectonique et sédimentation dans un bassin orgénique: le sillon Viséen d'Azrou-Khénifra (Est du Massif Hercynien Central du Maroc). Unpublished PhD thesis, Louis Pasteur University, Strasbourg, 268pp.
- Bouabdelli, M., Piqué, A., 1996. Du bassin sur décrochement au basin d'avant-pays : dynamique du bassin d'Azrou-Khénifra (Maroc Hercynien central). *Journal of African Earth Science*, 23, 213-224.
- Boucot, A.J., 1975. *Evolution and Extinction rate controls*. Amsterdam, Elsevier.
- Brasier, M.D., 1988. Foraminiferal extinction and ecological collapse during global biological events. In: Larwood, G.P. (Eds). *Extinction and survival in the fossil record*. Systematics Association Special Volume, 34, 37-64.
- Brasier, M.D., 1995. Fossil indicators of nutrient levels. 1: Eutrophication and climate change. In: Bosence, D.W.J., Allison, P.A. (Eds). *Marine palaeoenvironmental analysis from fossils*. *Geological Society of London, Special Publications*, 83, 113-132.
- Bratton, J.F., Berry, W.B.N., Morrow, J., 1999. Anoxia pre-dates Frasnian-Famennian boundary mass extinction horizon in the Great Basin, USA. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 154, 275-292.
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980. *Crystal structures of clay minerals and their identification*. Mineralogical Society Monograph n°5. Mineralogical Society, London.
- Brown, T.C., Kenig, F., 2004. Water column structure during deposition of Middle Devonian-Lower Mississippian black and green/gray shales of the Illinois and Michigan Basins: a biomarker approach. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 215, 59-85.
- Bruckschen, P., Oesmann, S., Veizer, J., 1999. Isotope stratigraphy of the European Carboniferous: proxy signals for ocean chemistry, climate and tectonics. *Chemical Geology*, 161, 127-163.
- Brumsack, H.J., 1986. The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. In: Summerhayes, C.P., Shackleton, N.J. (Eds). *North Atlantic palaeoceanography*, *Geological Society of London Special Publication*, 21, 447-462.
- Brumsack, H.J., 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau*, 78, 851-882.
- Buggisch, W., 1991. The global Frasnian-Famennian "Kellwasser Event". *Geologische Rundschau*, 80, 49-72.

Buggisch, W., Clausen, C.-D., 1972. Conodonten- und Goniatiten-Faunen aus dem oberen Frasnium und unteren Famennium Marokkos (Tafilalt, AntiAtlas). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen*, 141, 137-167.

## C

Calvert, S.E., Karlin, R.E., 1991. Relationships between sulfur, organic carbon and iron in the modern sediments of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2483-2490.

Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology* 113, 67-88.

Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganese-rich black shales. *Economic Geology* 91, 36-47.

Calvert, S.E., Mookerjee, S., Morris, R.J., 1985. Trace metals in fulvic and humic acids from modern organic-rich sediments. *Oceanologica Acta*, 8, 167-173.

Calvert, S.E., Bustin, R.M., Ingall, E.D., 1996. Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1577-1593.

Canfield, D.E., 1994. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, 114, 315-329.

Canfield, D.E., Berner, R.A., 1987. Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 645-659.

Canfield, D.E., Raiswell, R., Bottrell, S., 1992. The reactivity of old sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science*, 292, 659-683.

Canfield, D.E., Thamdrup, B., Fleischer, S., 1998. Isotope fractionation and sulfur metabolism by pure and enrichment cultures of elemental sulfur-disproportionating bacteria. *Limnology and Oceanography*, 43, 253-264.

Caplan, M.L., Bustin, R.M., 1998. Paleooceanographic controls on geochemical characteristics of organic-rich Exshaw mudrocks: role of enhanced primary productivity. *Organic Geochemistry*, 30, 161-188.

Caplan, M.L., Bustin, R.M., 1999. Devonian-Carboniferous Hangenberg mass extinction event, widespread organic-rich mudrocks and anoxia: causes and consequences. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 149, 187-207.

Caputo, M.V., 1985. Late Devonian glaciation in South America. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 51, 291-317.

Carignan, J., Hild, P., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geochemical samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter* 25, 187-198.

- Casier, J.-G., 1992. Description et étude des Ostracodes de deux tranchées traversant la limite historique Frasnien-Famennien dans la localité-type. *Bulletin de l'Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique, Sciences de la Terre*, 62, 109-119.
- Casier, J.-G., 2003. Ostracods from the late Frasnian of the Neuville railway section (Dinant Synclorium, Belgium): relation to the Kellwasser Event. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 174, 149-157.
- Casier, J.-G., Lethiers, F., 1997. Les ostracodes survivants à l'extinction du Dévonien supérieur dans la coupe du col de Devils Gate (Nevada, U.S.A.). *Geobios*, 30, 811-821.
- Casier, J.-G., Lethiers, F., 1998a. Ostracods Late Devonian mass extinction: the Schmidt quarry parastratotype (Kellerwald, Germany). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 326, 71-78.
- Casier, J.-G., Lethiers F., 1998b. The recovery of the ostracod fauna after the Late Devonian mass extinction: the Devils Gate Pass section example (Nevada, USA). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 327, 501-507.
- Casier, J.-G., Lethiers, F., Claeys, P., 1996. Ostracod evidence for an abrupt mass extinction at the Frasnian/Famennian boundary (Devils Gate, Nevada, USA). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 322, 415-422.
- Casier, J.-G., Devleeschouwer, X., Lethiers, F., Prétat, A., Racki, G., 2002. Ostracods and fore-reef sedimentology of the Frasnian-Famennian boundary beds in Kielce (Holy Cross Mountains, Poland). *Acta Palaeontologica Polonica*, 47, 227-246.
- Chakiri, S., 2002. Sédimentologie et géodynamique du Maroc Central Hercynien pendant le Dévonien. Unpublished PhD thesis, Ibn Tofail University, Kenitra.
- Chamley, H., 1989. *Clay sedimentology*. Springer-Verlag, 623p.
- Channell, J.E.T., McCabe, C., 1993. Comparison of magnetic hysteresis parameters of unremagnetized and remagnetized limestones. *Journal of Geophysical Research*, 99, 4613-4623.
- Cheel, R. J., Leckie D. A., 1993. Hummocky cross-stratification. *Sedimentology Reviews*, 1, 103-122.
- Chen, D., Tucker, M.E., 2003. The Frasnian/Famennian mass extinction: insights from high-resolution sequence stratigraphy and cyclostratigraphy in South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 193, 87-111.
- Chen, D., Tucker, M.E., 2004. Paleokarst and its implication for the extinction event at the Frasnian-Famennian boundary (Guilin, South China). *Journal of the Geological Society of London*, 161, 895-898.
- Chen, D., Qing, H., Li, R., 2005. The Late Devonian Frasnian/Famennian (F/F) biotic crisis: Insights from  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 235, 151-166.
- Chen, D., Tucker, M.E., Shen, Y., Yans, J., Prétat, A., 2002. Carbon isotope excursions and sea-level change: implication for the Frasnian-Famennian biotic crisis. *Journal of Geological Society of London* 159, 623-626.

- Claeys, P., Casier, J.-G., Morgolis, S.V., 1992. Microtektites and mass extinction from the Late Devonian of Belgium: evidence for a 367 Ma asteroid impact. *Science*, 257, 1102-1104.
- Claeys, P., Kyte, F.T., Herbosch, A., Casier, J.-G., 1996. Geochemistry of the Frasnian-Famennian boundary in Belgium: mass extinction, anoxic oceans, and microtektite layer, but no much iridium? *Geological Society of America, Special Paper*. 307, 491-504.
- Claoué-Long, J.C., Jones, P.J., Robert, J., Maxwell, S., 1992. The numerical age of the Devonian-Carboniferous boundary. *Geological Magazine*, 129, 281-291.
- Clausen, C.-D., Korn, D., Luppolt, F.W., 1989. Zur biostratigraphie und fazies des Mittel-/Oberdevon-Profils am Beringhauser Tunnel (Nördliches Rheinisches Schiefergebirge). *Courrier Forschungsinstitut Senckenberg* 117, 261-266.
- Clausen, C.-D., Korn, D., Luppolt, F.W., 1991. Zur stratigraphie und fazies des Mittel-/Oberdevon-Profils am Beringhäuser Tunnel (Messinghäuser Sattel, nördliches Rheinisches Schiefergebirge). *Geologie und Paläontologie in Westphalen*, 18, 7-65.
- Coleman, M.L., Raiswell, R. 1981. Carbon, oxygen and sulphur isotope variations in concretions from the Upper Lias of N.E. England. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 45, 329-340.
- Coleman, M.L., Raiswell, R. 1995. Source of carbonate and origin of zonation in pyritiferous carbonate concretions: evaluation of dynamic model. *American Journal of Earth Sciences*, 295, 282-308.
- Colin, C., Kissel, C., Blamart, D., Turpin, L., 1998. Magnetic properties of sediments in the Bay of Bengal and the Andaman sea: impact of rapid North atlantic Ocean climatic events on the strength of the Indian moonsoon. *Earth and Planetary Science Letters*, 160, 623-635.
- Copper, P., 1977. Paleolatitudes in the Devonian of Brazil and the Frasnian-Famennian mass extinction. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 21, 165-207
- Copper, P., 1986. Frasnian/Famennian mass extinction and cold-water oceans. *Geology* 14, 835-839.
- Copper, P., 1998. Evaluating the Frasnian/Famennian mass extinction: comparing benthic brachiopod faunas. *Acta Palaeontologica Polonica*, 43, 137-154.
- Copper, P., 2002. Reef development at the Frasnian/Famennian mass extinction boundary. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 181, 27-65.
- Courtillot, V.E., Renne, P.R., 2003. On the ages of flood basalt events. *Comptes Rendus Geosciences*, 335, 113-140.
- Crick, R.E., Elwood, B.B., El Hassani, A., Feist, R., Hladil, J., 1997. Magnetosusceptibility event and cyclostratigraphy (MSEC) of the Eifelian-Givetian GSSP and associated boundary sequences in North Africa and Europe. *Episodes*, 20, 167-175.
- Crick, R.E., Ellwood, B.B., Feist, R., El Hassani, A., Schindler, E., Dreesen, R., Over, D.J., Girard, C., 2002. Magnetostratigraphy susceptibility of the Frasnian/Famennian boundary. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 67-90.
- Crônier, C., Feist, R., Auffray, J.C., 2004. Stress related variations in the eye of *Acuticryphops acuticeps* (Phacopina, Trilobite) and its significance: a biometric approach. *Paleobiology*, 30, 217-228.

- Cruse, A.M., Lyons, T.W., 2004. Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales. *Chemical Geology*, 206, 319-345.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic, and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planetary Science Letters*, 145, 65-78.
- Curtis, C.D., Coleman, M.L., Love, L.G., 1986. Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 50, 2321-2334.

## D

- Day, J., Over, D.J., 2002. Post-extinction survivor fauna from the lowermost Famennian of eastern North America. *Acta Palaeontologica Polonica*, 47, 189-202.
- Day, R., Fuller, M.D., Schmidt, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites. Grain size and composition dependence. *Physic of the Earth and Planetary Interior*, 13, 260-267.
- Dean, W.E., Gardner, J.V., Piper, D.Z., 1997. Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 4507-4518.
- Demaison, G.J., Moore, G.T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, 64, 1179-1209.
- Demange, M., 1994. Antevvariscan evolution of the Montagne Noire (France): from a passive margin to a foreland basin. *Compte Rendu Académie Sciences*, 318, 921-933.
- Denison, R.E., Koepnick, R.B., Burke, W.H., Hetherington, E.A., Fletcher, A., 1997. Construction of the Silurian and Devonian seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  curve. *Chemical Geology*, 140, 109-121.
- Devleeschouwer, X., 1999. La transition Frasnien/Famennien (Dévonien sup.) en Europe : sédimentologie, stratigraphie séquentielle et susceptibilité magnétique. Unpublished PhD thesis, FreeUniversity, Brussels. 413p.
- Devleeschouwer, X., Herbosch, A., Prétat, A., 2002. Microfacies, sequence stratigraphy and clay mineralogy of a condensed deep-water section around the Frasnian-Famennian boundary (Steinbruch Schmidt, Germany). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 171-193.
- Dopieralska, J., 2003. Neodymium isotopic composition of conodonts as a palaeoceanographic proxy in the Variscan oceanic system. Unpublished PhD thesis, University of Giessen, 111pp.
- Droser, M.L., Bottjer, D.J., Sheehan, P.M., McGhee, G.R., 2000. Decoupling of taxonomic and ecological severity of Phanerozoic marine mass extinctions. *Geology*, 28, 675-678.
- Dunlop, D.J., 1986. Hysteresis properties of magnetite and their dependence on particle size: a test of pseudo-single domain remanence models. *Journal of Geophysical Research*, 91, 9569-9584.
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Baryum in deep-sea sediments: a geochemical proxy for paleo-productivity. *Paleoceanography*, 7, 163-181.

## E

- Echarfaoui, H., Hafid, M., Ôt Salem, A., 2002. Structure sismique du socle paleozoique du bassin des Doukkala, Mole cotier, Maroc occidental. Indication en faveur de l'existence d'une phase eo-varisque. *Comptes Rendus Geosciences*, 334, 13-20.
- El Albani, A., Vachard, D., Kuhnt, W., Thurows J., 2001. The role of diagenetic carbonate concretion in the preservation of the original sedimentary record. *Sedimentology*, 48, 875-886.
- El Albani, A., Cloutier, R., Candilier, A.M., 2002 Early diagenesis of the Upper Devonian Escuminac Formation in Gaspé Peninsula, Québec: sedimentological and Geochemical evidence. *Sedimentary Geology*, 146, 209-223.
- El Albani, A., Riquier, L., Tribouvillard, N., Averbuch, O., Medina, J., Aboussalam, S., Baid-der, L., submitted, Sedimentology and diagenesis of the sections around the Frasnian-Famennian boundary in Eastern Anti-Atlas (Morocco). *Geological Society of London*
- El Hassani, A., Tahiri, A., 1999. Excursion guide book. Sub-commission Devonian Stratigraphy-IGCP 421 Morocco Meeting. April-Mai- Rabat-Errachidia, 160 pp.
- Eldholm, O., Coffin, M.F., 2000. Large igneous province and plate tectonics. In: Richards, M.A., Gordon, R.G., Van de Hilst, R.D. (Eds). *The history and dynamics of global plate motions. Geophysical Monography*, 121, 309-326.
- Ellwood, B.B., Cricks, R.E., El Hassani, A., 1999. The magneto-susceptibility event and cyclostratigraphy (MSEC) method used in geological correlation of Devonian rocks from Anti-Atlas Morocco. *A.A.P.G. Bulletin*, 83, 1119-1134.
- Ellwood, B.B., Crick, R.E., El Hassani, A., Benoist, S.L., Young, R.H. 2000. Magnetosus-ceptibility event and cyclostratigraphy method applied to marine rocks: detrital input versus carbonate productivity. *Geology*, 28, 1135-1138.
- Ellwood, B.B., Benoist, S.L., El Hassani, A., Wheeler, C., Crick, R.E., 2003. Impact ejecta layer from Mid-Devonian: possible connection to global mass extinctions. *Science*, 300, 1734-1737.
- Ellwood, B.B., Crick, R.E., Garcia-Alcade Fernandez, J.L., Soto, F.M., Truyols-Massoni M., El Hassani, A., Kovas, E.J., 2001. Global Correlation using magnetic susceptibility data from Lower Devonian rocks. *Geology*, 2001, 29, 583-586.
- Embry, A.F., 1991. Middle-Upper Devonian clastic wedge of the Arctic Islands. In: H.P. Trettin (Eds). *Geology of the Inuitian orogen and Arctic platform of Canada and Greenland*. Geological Society of America, 261-279.
- Engel, W., Feist, R., Franke, W., 1981. Le carbonifère ante-Stéphanien de la Montagne Noire: rapports entre mise en place des nappes et sédimentation. *Bulletin du BRGM*, 4, 341-389.
- Epstein, A.G., Epstein, J.B., Harris, L.D., 1977. Conodont Colour Alteration – An index to organic metamorphism. *U.S. Geological Survey, Professional Paper*, 995, 1-27.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, 3ème partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 41, 73-89.

- Ettensohn, F.R., 1987. Rate of relative plate motion during the Acadian orogeny based on the spatial distribution of black shales. *Journal of Geology*, 95, 572-582.
- Ettensohn, F.R., 1998. Compressional tectonic controls on epicontinental black-shale depositions: Devonian-Mississippian examples from North America. In Schieber, J., Zimmerle, W., and Sethi, P.S., (Eds). *Shales and Mudstones*, volume 1, 109-128.

## F

- Falkowski, P.G., Barber, R.T., Smetacek, V., 1998, Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production. *Science*, 281, 200–206.
- Feist, R., 1985. Devonian stratigraphy of the South-eastern Montagne Noire (France). *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 75, 331-352.
- Feist, R., 1990. *The Frasnian-Famennian boundary and adjacent strata of the eastern Montagne noire, France*. IUGS Subcommission on Devonian Stratigraphy, Field Meeting 1990, Guide Book. Montpellier, 69 pp.
- Feist, R., 1991. The Late Devonian trilobite crises. *Historical Biology*, 5, 197-214
- Feist, R., 2002. *Montagne Noire 25–28 June 2002.–IGCP 421: North Gondwana mid-Paleozoic bio-dynamics and ECOS VIII: 8th European Conodont Symposium—Guidebook of the Field Excursion*. Institut des Sciences de l'Evolution, University of Montpellier II, Montpellier, pp. 1– 85.
- Feist, R., 2002. Trilobites from the latest Frasnian Kellwasser Crisis in North Africa (Mriat, central Moroccan Meseta). *Acta Palaeontologica Polonica*, 47, 203-210.
- Feist, R., Schindler, E., 1994. Trilobites during the Frasnian Kellwasser Crisis in European Late Devonian cephalopod limestones. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 169, 195-223.
- Filer, J.K., 2002. Late Frasnian sedimentation cycles in the Appalachian basin-possible evidence for high frequency eustatic sea-level changes. *Sedimentary Geology*, 154, 31-52.
- Filipiak, P., 2002. Palynofacies around the Frasnian/Famennian boundary in the Holy Cross Mountains, southern Poland. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 313-324.
- Fisher, A.G., Arthur, M.A., 1977. Secular variations in the pelagic realm. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publications*, 25, 19-50.
- Fordham, B.G., 1992. Chronometric calibration of mid-Ordovician to Tournaisian conodont zone: a compilation from recent graphic-correlation and isotope studies. *Geological Magazine*, 129, 709-721.
- François, L., Walker, J.C.G., Opdyke, B.N., 1993. The history of global weathering and the chemical evolution of the ocean-atmosphere system. *Geophysical Monograph* 74, vol.14, 143-159.
- Franke, W., 2000. The mid-European segment of the Variscides: tectonostratigraphic units, terrane boundaries and plate tectonic evolution. In: Franke, W., Haak, V., Oncken, O., Tanner, D. (Eds), *Orogenic Processes: Quantification and Modelling in the Variscan Belt*. Geological Society of London, Special Publications. 179, 35–61.

- Franke, W., Dallmeyer, R.D., Weber, K., 1995. Geodynamic evolution. In: Dallmeyer, R.D., Franke, W., Weber, K. (Eds). *Pre-Permian geology of Central and Eastern Europe*. Springer, Berlin, 579-593.
- Funk, J.A., von Dobeneck, T., Reitz, A., 2004. Integrated rock magnetic and geochemical quantification of redoxomorphic iron mineral diagenesis in Late Quaternary sediments from the Equatorial Atlantic. In: Wefer, G., Mulitza, S., Ratmeyer, V. (Eds). *The South Atlantic in the Late Quaternary: Reconstruction of material budgets and current systems*. Springer-Verlag Berlin, 237-260.
- Fürsich, F.T., Oschmann, W., 1986. Storm shell beds of *Nanogyra virgula* in the Upper Jurassic of France. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, 172, 141-161

## G

- Gabriel, G., Jahr, T., Jentzsch, G., Melzer, J., 1997. Deep structure and evolution of the Harz Mountains: result of three-dimensional gravity and finite element modelling. *Tectonophysics* 270, 279-299.
- Gagan, M.K., Chivas, A.R., Herczeg, A.L., 1990. Shelf-wide erosion, deposition, and suspended sediment transport during Cyclone Winifred, central Great Barrier Reef. *Australia: Journal of Sedimentary Petrology*, 60, 456-470
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159, 3-30.
- Garcia-Lopez, S., Brime, C., Bastida, F., Sarmiento, G.N., 1997. Simultaneous use of thermal indicators to analyse the transition from diagenesis to metamorphism: an example from the Variscan Belt of northwest Spain. *Geological Magazine*, 134, 323-334.
- Garcia-Lopez, S., Bastida, F., Aller, J., Sanz-Lopez, J., 2001. Geothermal paleogradient and metamorphic zonation from the conodont colour alteration index (CAI). *Terra Nova*, 13, 79-83.
- Gawthorpe, R.B., 1986. Sedimentation during carbonate ramp-to-slope evolution in a tectonically active area: Bowland Basin (Dinantian), northern England. *Sedimentology*, 33, 185-206.
- Geldsetzer, H.H.J., Goodfellow, W.D., McLaren, D.J., 1993. The Frasnian-Famennian extinction event in a stable cratonic shelf setting: Trout River, Northwest Territories, Canada. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 104, 81-95.
- Geldsetzer, H.H.J., Goodfellow, W.D., McLaren, D.J., Orchard, M.J., 1987. Sulfur-isotope anomaly associated with the Frasnian-Famennian extinction, Medicine Lake, Alberta, Canada. *Geology*, 15, 393-396.
- George, A.D., Chow, N., 2002. The depositional record of the Frasnian/Famennian boundary interval in a fore-reef succession, Canning Basin, Western Australia. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 347-374.
- Gibbs, M.T., Bluth, G.J., Fawcett, P.J., Kump, L.R., 1999. Global chemical erosion over the last 250 My: variations due to changes in paleogeography, paleoclimate and paleogeology. *American Journal of Science*, 299, 611-651.



- Giles, K.A., McMillan, N.J., McCarson, B.L., 2002. Geochemical analysis and paleoecological implications of phosphatic microspherules (otoliths?) from Frasnian-Famennian boundary strata in the Great Basin, USA. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 111-125.
- Gill, J.D., Elmore, R.D., Engel, M.H., 2002. Chemical remagnetization and clay diagenesis: testing the hypothesis in the Cretaceous sedimentary rocks of northwestern Montana. *Physics and Chemistry of the Earth*, 27, 1131-1139.
- Girard, C., Albarède, F., 1996. Trace elements in conodont phosphate from the Frasnian/Famennian boundary. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 126, 195-209.
- Girard, C., Feist R., 1997. Eustatic trends in conodont diversity across the Frasnian-Famennian boundary in the stratotype area, Montagne Noire, Southern France. *Lethaia*, 29, 329-337.
- Girard, C., Lécuyer C., 2002. Variations in Ce anomalies of conodonts through the Frasnian/Famennian boundary of Poland (Kowala – Holy Cross Mountains): implications for the redox state of seawater and biodiversity. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 299-311.
- Girard, C., Robin, E., Rocchia, R., Froget, L., Feist, R., 1997. Search for impact remains at the Frasnian-Famennian boundary in the stratotype area, southern France. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 132, 391-397.
- Godderis, Y., Joachimski, M.M., 2004. Global change in the Late Devonian: Modelling the Frasnian-Famennian short-term carbon isotope excursions. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 202, 309-329.
- Goldhaber, M.B., Kaplan, I.R., 1974. The sulfur cycle. In: Goldberg, E.D., (Eds). *The Sea*, vol. 5, Wiley-Interscience, New York, p. 569-655.
- Golonka, J., Ross, M., Scotese, C.R., 1994. Phanerozoic Paleogeographic and paleoclimatic modeling maps. In: Embry, A.F., Beauchamp, B., Glass, D.J. (Eds). *Global environments and resources, Canadian Society of Petroleum Geologists, Memoir 17*, 1-47.
- Gong, Y., Li, B. Si, Y, Wu, Y., 2002. Late Devonian red tide and mass extinction. *Chinese Science Bulletin*, 47, 1138-1144.
- Gong, Y.-M., Li, B.-H., Wang, C.-Y., Wu, Y., 2001. Orbital cyclostratigraphy of the Devonian Frasnian-Famennian transition in South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 168, 237-248.
- Gouwy, S., Bultynck, P., 2000. Graphic correlation of Frasnian sections (Upper Devonian) in the Ardennes, Belgium. *Bulletin de l'Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique*, 70: 25-52.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., 1996. A Phanerozoic Time Scale. *Episodes*, 19 (1-2).
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Smith, A.G., Agterberg, F.P., Bleeker, W., Cooper, R.A., Davydov, V., Gibbard, P., Hinnov, L.A., House, M.R., Lourens, L., Luterbacher, H.P., McArthur, J., Melchin, M.J., Robb, L.J., Shergold, J., Villeneuve, M., Wardlaw, B.R., Ali, J., Brinkhuis, H., Hilgen, F.J., Hooker, J., Howarth, R.J., Knoll, A.H., Laskar, J., Monechi, S., Plumb, K.A., Powell, J., Raffi, I., Röhl, U., Sadler, P., Sanfilippo, A., Schmitz, B., Shackleton, N.J., Shields, G.A., Strauss, H., Van

Dam, J., van Kolfschoten, T., Veizer, J., and Wilson, D., 2004. *A Geologic Time Scale 2004*. Cambridge University Press, 589 p.

Grieve, R., Ruppert, J., Smith, J., Therriault, A., 1995. The record of terrestrial impact cratering. *GSA today*, 5, 189-196.

## H

Halas, S., Balinski, A., Gruszczynski, M., Hoffman, A., Malkowski, K., Narkiewicz, M., 1992. Stable isotope record at the Frasnian/Famennian boundary in southern Poland. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie. Monatshefte*. 3, 129-138.

Hladil, J., 2002. Geophysical records of dispersed weathering products on the Frasnian carbonate platform and early Famennian ramps in Moravia, Czech Republic: proxies for eustasy and palaeoclimate. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 213-250.

Hallam, A. Wignall, P.B., 1997. *Mass extinction and their aftermath*. Oxford, Oxford University Press, 330p.

Hallam, A., Wignall, P.B., 1999. Mass extinctions and sea-level changes. *Earth Science Reviews*, 48, 217-250.

Han, G., Preat, A., Chamley, H, Deconinck, J.-F., Mansy, J.-L., 2000. Palaeozoic clay mineral sedimentation and diagenesis in the Dinant and Avesnes Basins (Belgium, France): relationships with Variscan tectonism. *Sedimentary Geology*, 136, 217-238.

Harland, W.B., Armstrong, R.L., Cox, A.V., Craig, L.E., Smith, D.G., 1990. *A geological time scale 1990*. Cambridge University Press, 263p.

Hatch, J.R., Leventhal, J.S., 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology*, 99, 65-82.

Heller, F., 1978. Rock magnetic studies of Upper Jurassic limestones from Southern Germany. *Journal of Geophysical Research*, 44, 525-543.

Helsen, S., Königshop, P., 1994. Conodont thermal alteration patterns in Palaeozoic rocks from Belgium, northern France and western Germany. *Geological Magazine*, 131, 369-386.

Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.L.W., Pattrick, R.A.D., Garner, C.D., Vaughan, D.J., 1996. Mechanisms of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3631-3642.

Hendry, J.P., 1993. Calcite cementation during bacterial manganese, iron and sulphate reduction in Jurassic shallow marine carbonates. *Sedimentology*, 40, 87-106.

Hesse, P., Stolz, J.F., 1999. Bacterial magnetite and the Quaternary climate record. In: Maher, B.A., Thompson, R., (Eds), *Quaternary climates, environments and magnetism*. Cambridge University Press, 163-197.

- Holland, S.M., Dattilo, B.F., Meyer, D.L., 1996. Variations in cyclicity within the Cincinnati Kope Formation: stratigraphic resolution and perceptions of cycle architecture. *Geological Society America, Abstracts with Programs*, 28, 236
- Holser, W.T., 1977. Catastrophic chemical events in the history of the ocean. *Nature*, 267, 403-408.
- Holser, W.T., Schidlowski, M., Mackenzie, F.R., Maynard, J.B., 1988. Biogeochemical cycles of carbon and sulphur. In: Gregor, C.B., Garrels, R.M., Mackenzie, F.T., Maynard, J.B., (Eds). *Chemical cycles in the evolution of the Earth*. Wiley, New York: 105-173.
- Holser, W.T., Magaritz, M., Ripperdan, R.L., 1996. Global isotopic events. In: Walliser, O. H. (Eds). *Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic*. Springer, Berlin: 63-88.
- Holtzapffel, T., 1985. Les minéraux argileux. Préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Mémoire Société Géologique du Nord, Lille* 12, 136pp.
- House, M.R., 2002. Strength, timing, setting and cause of mid-Palaeozoic extinctions. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 5-25.
- House, M.R., Ziegler, W., 1997. On sea-level fluctuations in the Devonian. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 199, 1-146.
- Hurtgen, M.T., Lyons, T.W., Ingall, E.D., Cruse, A.M., 1999. Anomalous enrichments of iron monosulfide in euxinic marine sediments and the role of H<sub>2</sub>S in iron sulfide transformations: examples from Effingham Inlet, Orca Basin, and the Black Sea. *American Journal of Science*, 299, 556-588.

## I

- Inden, R.F., Moore, C.H., 1983. Beach environment. In: Scholle, P.A., Bebout, D.G. Moore, C.H. (Eds.). Carbonate depositional environments. *Memoirs of the American Association of Petroleum Geologists*, 33, 211-265.
- Ingall, E.D., Jahnke, R., 1997. Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorus during diagenesis. *Marine Geology*, 139, 219-229.
- Ingall, E.D., Van Cappellen, P., 1990. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1219-1234.
- Ingall, E.D., Bustin, R.M., Van Cappellen, P., 1993. Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine black shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 303-316.
- Irwin, H., Curtis, C. D., Coleman, M., 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during the burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269, 209-213.
- Isaacson, P.E., Hladil, J., Shen, J.-W., Kalvoda, J., Diaz Martinez, E., Grader, G., 1999. Late Devonian glaciation in Gondwana: setting the stage for Carboniferous eustasy. *Subcommission on Devonian stratigraphy. Newsletters*, 16, 37-46.

## J

- Jackson, M., Worm, H.U., Banerjee, S.K., 1990. Fourier analysis of digital hysteresis data: rock magnetic applications. *Physics Earth Planetary Interiors*, 65, 78-87.
- Jacot des Combes, H., Caulet, J.-P., Tribovillard, N., 1999. Pelagic productivity changes in the equatorial area of the NW Indian Ocean during the last 400 kyr. *Marine Geology*, 158, 27-55.
- Jelinowska, A., Tucholka, P., Guichard, F., Lefevre, I., Badaut-Trauth, D., Chalie, F., Gasse, F., Tribovillard, N., Desprairies, A., 1998. Mineral magnetic study of Late Quaternary South Caspian Sea sediments: palaeoenvironmental implications. *Geophysical Journal International*, 133, 499-509.
- Joachimski, M.M., Buggisch, W., 1993. Anoxic events in the late Frasnian - Causes of the Frasnian-Famennian faunal crisis? *Geology*, 21, 675-678.
- Joachimski, M.M., Buggisch, W., 1996. The Upper Devonian Reef Crisis - insights from the carbon isotope record. In: Reitner, J., Neuweiler, F., Gunkel, F. (Eds). *Global and regional controls on biogenic sedimentation, I. Reef Evolution.*- Göttinger Arbeiten zur Geologie und Paläontologie. Sb 2, 365-370.
- Joachimski, M.M., Buggisch, W., 2002. Conodont apatite  $\delta^{18}\text{O}$  signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. *Geology*, 30, 711-714.
- Joachimski, M.M., Buggisch, W., Anders, T., 1994. Mikrofazies, Conodontenstratigraphie und Isotopengeochemie des Frasn/Famenne Grenzprofils Wolayer Gletscher (Karnische Alpen). *Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt*, (Wien), 50, 183-195.
- Joachimski, M.M., Pancost, R.D., Freeman, K.H., Ostertag-Henning, C., Buggisch, W., 2002. Carbon isotope geochemistry of the Frasnian-Famennian transition. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 91-109.
- Joachimski, M.M., van Geldern, R., Breisig, S., Buggisch, W., Day, J., 2004. Oxygen isotope evolution of biogenic calcite and apatite during the Middle and Late Devonian. *International Journal of Earth Science*, 93, 542-553.
- Joachimski, M.M., Ostertag-Henning, C., Pancost, R.D., Strauss H., Freeman, K.H., Littke R., Sinninghe Damsté, J.S., Racki, G., 2001. Water column anoxia, enhanced productivity and concomitant changes in  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  across the Frasnian-Famennian boundary (Kowala Holy Cross Mountains/Poland). *Chemical geology*, 175, 109-131.
- Johnson, J.G., Klapper, G., Sandberg, C.A., 1985. Devonian eustatic fluctuations in Euramerica. *Geological Society of America Bulletin*, 96, 567-587.
- Johnson, J.G., Sandberg, C.A., 1988. Devonian eustatic events in the western United States and their biostratigraphic responses. In: McMillan, N.J., Embry, A.F., Glass, D.J. (Eds). *Devonian of the World*. Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir, 14, Calgary, Alberta, 172-178.
- Jones, B., Manning, D.A.C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111, 111-129.

# K

- Kalvoda, J., 1990. Late-Devonian-Early Carboniferous paleobiogeography of benthic foraminifera and climatic oscillations. In: Kauffman, E.G., Walliser, O.H., (Eds). *Extinction Events in Earth History. Lecture Notes in Earth Sciences*, 30, 183-187.
- Katz, B., Elmore, D., Cogoini, M., Engel, M.H., Ferry, S., 2000. Association between burial diagenesis of smectite, chemical remagnetization, and magnetite authigenesis in the Vocontian trough, SE France. *Journal of Geophysical Research*, 105, 851-868.
- Kauffman, E.G., 1984. Paleobiogeography and evolutionary response dynamic in the Cretaceous Western Interior Seaway of North America. In Westermann GEG (Eds). Jurassic-Cretaceous biochronology and paleogeography of North America. *Geological Association of Canada, Special Paper*, 27, 273-306
- Kaufmann, B., Trapp, E., Mezger, K., 2004. The numerical age of the late Frasnian (Late Devonian) Kellwasser horizons - a new U-Pb zircon date from Steinbruch Schmidt (Kellerwald, Germany). *Journal of Geology*, 112, 495-501.
- King, J.W., Channell, J.E.T., 1991, *Sedimentary magnetism, environmental magnetism, and magnetostratigraphy*. U.S. National report of international union of Geodesy and Geophysics 1987-1990. *Reviews of Geophysics*, 29, 358-370.
- Klapper, G., 1989. The Montagne Noire Frasnian (Upper Devonian) conodont succession. In: McMillan, N.J., Embry, A.F., Glass, D.J. (Eds). *Devonian of the World*. Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir, 14, Calgary, Alberta, 449-468.
- Klapper, G., 1995. Preliminary analysis of Frasnian, Late Devonian conodont biogeography. *Historical Biology*, 10, 103-117.
- Klapper, G., Feist, R., House M.R., 1987. Decision on the boundary stratotype for the Middle/Upper Devonian series boundary. *Episodes*, 10, 97-101.
- Klapper, G., Feist, R., Becker, R.T., House M.R., 1993. Definition of the Frasnian/Famennian Stage boundary. *Episodes*, 16, 433-441.
- Königshof, P., 1991. Conodont colour alteration adjacent to a granitic intrusion, Harz Mountains. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Monatshefte* 2, 84-90
- Königshof, P., 1992. Der Farbänderungsindex von Conodonten (CAI) in paläozoischen Gesteinen (Mitteldevon bis Unterkarbon) des Rheinischen Schiefergebirges – eine Ergänzung zur Vitrinitreflexion. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 146, 1-118.
- Königshof, P., 2003. Conodont deformation patterns and textural alteration in Paleozoic conodonts: examples from Germany and France. *Senckenbergiana Lethaea* 83, 149-156.
- Kravchinsky, V.A., Konstantinov, K.M., Courtillot, V., Savrasov, J.I., Valet, J.P., Cherniy, S.D., Mishenin, S.G., Parasotka, B.S., 2002. Palaeomagnetism of East Siberian traps and kimberlites: two new poles and palaeogeographic reconstructions at about 360 and 250 Ma. *Geophysical Journal International*, 148, 1-33.

- Krebs, W., 1979. Devonian basinal facies. *Palaeontological Association Special Paper*, 23, 125-139.
- Kübler, B., 1966. La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. In: Schaer, J.P. (Eds). *Colloque sur les étages tectoniques*, Neuchâtel, 105-122.
- Kübler, B., 1968. Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite: état des progrès réalisés ces dernières années. *Bulletin du Centre de Recherche de Pau, S.N.P.A.*, 2, 385-397.
- Kübler, B., Jaboyedoff, M., 2000. Illite crystallinity: concise review paper. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 331, 75-89
- Kump, L.R., Arthur, M.A., 1999. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. *Chemical Geology*, 161, 181-198.

## L

- Lazreq, N., 1992. The upper Devonian of M'rirt (Morocco). *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 154, 107-123.
- Lazreq, N., 1999. Biostratigraphie des conodontes du Givétien au Famennien du Maroc Central. Bio-faciès et événement Kellwasser. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 214, 1-111.
- Lethiers, F., 1998. *Evolution de la biosphère et événements géologiques*. Gordon and Breach Science Publishers, 321p.
- Lethiers, F., Casier, J.-G., 1996. Les ostracodes qui disparaissent avec l'événement Frasnien-Famennien au limitotype de Coumiac (Montagne Noire). *Bulletin de l'Institut Royal des Sciences naturelles de Belgique*, 62, 73-91.
- Lethiers, F., Casier, J.-G., 1999. Autopsy of a biological extinction example: the Frasnian-Famennian boundary crisis (364 Ma). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 329, 303-315.
- Lethiers, F., Feist, R., 1991. La crise des ostracodes benthiques au passage Frasnien-Famennien de Coumiac (Montagne Noire, France méridionale). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 312, 1052-1063.
- Lethiers, F., Baudin, F., Casier, J.-G., 1998. Ostracodes de la limite Frasnien-Famennien en environnement anoxique (La Serre, Montagne Noire, France). *Revue de Micropaléontologie*, 41, 321-336.
- Liaaen-Jensen, 1978a. Marine carotenoids. In: Faulkner, D.J., Fenical, W.H. (Eds). *Marine natural products*. Academic Press, New-York, 1-73.
- Liaaen-Jensen, 1978b. Chemistry of carotenoid pigments. In: Clayton, R.K., Sistrom, W.R. (Eds). *The photosynthetic bacteria*. Plenum Press, New-York, 233-247.
- Lipinski, M., Warning, B., Brumsack, H.-J., 2003. Trace metal signatures of Jurassic/Cretaceous black shales from the Norwegian Shelf and the Barent Sea. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 190, 459-475.

- Lowrie, W., Heller, F., 1982. Magnetic properties of marine limestones. *Review Geophysics Space Physics*, 20, 171-192.
- Lüning, S., Wendt, J., Belka, Z., Kaufmann, B., 2004. Temporal-spatial reconstruction of the Early Frasnian (Late Devonian) anoxia in N. Africa: new field data from the Ahnet Basin (Algeria). *Sedimentary Geology*, 163, 237-264.
- Lyons, T.W., 1997. Sulfur isotope trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3367-3382.
- Lyons, T.W., Werne, J.P., Hollander, D.J., Murray, R.W., 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 195, 131-157.

## M

- Ma, X.P., Bai, S.L., 2002. Biological, depositional, microspherules and geochemical records of the Frasnian/Famennian boundary beds, South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 325-346.
- Machel, H., 1995. Magnetic mineral assemblages and magnetic contrasts in diagenetic environments with implications for studies of paleomagnetism, hydrocarbon migration and exploration. In: Turner, P. and Turner, A., (Eds). *Paleomagnetic application in hydrocarbon exploration and production*. Geological Society Special Publication, 98, 9-29.
- McGhee, G.R., 1981. The Frasnian-Famennian extinctions: a search for extraterrestrial causes. *Bulletin of Field Museum of Natural History*, 52, 3-5.
- McGhee, G.R., 1982. The Frasnian/Famennian extinction event: a preliminary analysis of Appalachian marine ecosystems. In: Silver, L.T., Shultz, P.H. (Eds). *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*. Geological Society of America Special Paper, 190, 491-500.
- McGhee, G.R., 1989. The Frasnian-Famennian event. In: Donovan, S.K. (Eds). *Mass Extinction: Processes and Evidences*. Belhaven Press, London, pp. 133-151.
- McGhee, G.R., 1996. *The Late Devonian Mass Extinction. The Frasnian-Famennian Crisis*. Columbia University Press, New York.
- McGhee, G.R., 2001. The 'multiple impact hypothesis' for mass extinction: a comparison of the Late Devonian and the Late Eocene. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 176, 47-58.
- McGhee, G.R., Orth, L.J., Quitana, L.R., Gilmore, J.S., Olsen, E.J., 1986. Late Devonian 'Kellwasser Event' mass-extinction horizon in Germany: no geochemical evidence for a large body impact. *Geology*, 14, 776-779.
- McKerrow, W.S., McNiocaill, C., Ahlberg, P.E, Clayton, G., Cleal, C.J., Eagar, R.M.C., 2000. The late Paleozoic relations between Gondwana and Laurussia. In: Franke, W., Haak, V, Oncken, O, Tanner, D. (Eds). *Orogenic processes: quantification and modeling in the Variscan Belt*. Journal of the Geological Society of London, 157, 9-20.

- McKinney, M.L., 1985. Mass extinction patterns of marine invertebrate groups and some implications for a causal phenomenon. *Paleobiology*, 11, 227-233.
- McLaren, D.J., 1970. Presidential address: Time, life and boundaries. *Journal of Paleontology*, 48, 801-815.
- McLaren, D.J., 1982. Frasnian-Famennian extinctions. *Geological Society of America Special Paper*, 190, 477-483.
- McManus, J., Berelson, W.M., Klinkhammer, G.P., Johnson, K.S., Coale, K.H., Anderson, R.F., Kumar, N., Burdige, D.J., Hammond, D.E., Brumsack, H.-J., McCorkle, D.C., Rushdi, A., 1998. Geochemistry of barium in marine sediments: Implications for its use as a paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 3453-3473.
- Maher, B.A., Thompson, R., 1999. *Quaternary climates, environments and magnetism*. Cambridge University Press, 642p.
- Martin, J.H., 1990. Glacial–interglacial CO<sub>2</sub> change: the iron hypothesis. *Paleoceanography*, 5, 1–13.
- Martin, R.E., 2003. The fossil record of biodiversity: nutrients, productivity, habitat area and differential preservation. *Lethaia*, 36, 179-194.
- Marynowski, L., Narkiewicz, M., Grelowski, C., 2000. Biomarkers as environmental indicators in a carbonate complex, example from the Middle to Upper Devonian, Holy Cross Mountains, Poland. *Sedimentary Geology*, 137, 187-212.
- Matte, P., 1995. Southern Uralides and Variscides: comparison of their anatomies and evolutions. *Geologie en Mijnbouw*, 74, 151-166.
- Matte, P., 2001. The Variscan collage and orogeny (490-290 Ma) and the tectonic definition of the Armorica microplate: a review. *Terra Nova*, 13, 122-128.
- May, A., 1995. Relationship among sea-level fluctuation, biogeography and bioevents of the Devonian: an attempt to approach a powerful, but simple model for complex long-range control of biotic crises. *Geolines*, 3, 38-49.
- Medina, J. 2004. Paléoenvironnements à la limite Frasnien/Famennien de l'Anti-Atlas marocain. Unpublished Dipl. Thesis. University lille 1, 74p.
- Meyer-Berthaud, B., Scheckler, S.E., Wendt, J., 1999. *Archaeopteris* is the earliest known modern tree. *Nature*, 398, 700-701.
- Meyers, S.R., Sageman, B.B., Lyons, T.W., 2005. Organic carbon burial rate and the molybdenum proxy: theoretical framework and application to Cenomanian-Turonian oceanic event 2. *Paleoceanography*, 20, PA2002, doi: 10.1029/2004PA001068.
- Middelburg, J.J., 1991. Organic carbon, sulphur and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 815-828.
- Monaco, P., 1992. Hummocky cross-stratified deposits and turbidites in some sequences of Umbria-Marche area (central Italy) during the Toarcian. *Sedimentary Geology*, 77: 123-142.



- Monaco, P., Nocchi M., Ortega-Huertas, M., Palomo, I., Martinez, F., Chiavini, G. 1994. Depositional trends in the Valdorbia Section (Central Italy) during the Early Jurassic, as revealed by micropaleontology, sedimentology and geochemistry. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 87, 157-223
- Mongenot, T., Tribouvillard, N.-P., Desprairies, A., Lallier-Vergès, E., Laggoun-Defarge, F., 1996. Trace elements as palaeoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rocks: the Cretaceous La Luna Formation of Venezuela. *Sedimentary Geology*, 103, 23-37.
- Moore, D. M., Reynolds, R. C. 1989. *X-ray diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University, Oxford (327pp).
- Moreau, M.G., Ader, M., 2000. Effects of diagenesis on magnetic mineralogy in a Jurassic claystone-limestone succession from the Paris Basin. *Journal of Geophysical Research*, 105, 2297-2804.
- Moreau, M.G., Ader, M., Enkin, R.J., 2005. The magnetization of clay-rich rocks in sedimentary basins: low-temperature experimental formation of magnetic carriers in natural samples. *Earth Planetary Science Letters*, 230, 193-210.
- Morford, J.L., Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1735-1750.
- Morgan, J.P., Reston, T.J., Ranero, C.R., 2004. Contemporaneous mass extinctions, continental flood basalts, and 'impact signal': are mantle plume-induced lithospheric gas explosions the causal link? *Earth and Planetary Science Letters*, 217, 263-284.
- Morrow, J.R., Sandberg, C.A., Harris, A.G., 2005. Late Devonian Alamo impact, southern Nevada, USA: evidence of size, marine site, and widespread effects. *Geological Society of America, Special Papers*, 384, 259-280.
- Mountjoy, E.W., Becker, S., 2000. Frasnian to Famennian sea-level changes and the Sassenach formation, Jasper Basin, Alberta Rocky Mountains. In: Homewood, P.W., Eberli, G.P. (Eds), Genetic stratigraphy on exploration and production shales – Case studies from the Pennsylvanian of the Paradox Basin and the Upper Devonian of Alberta. *Bulletin des Centres de Recherches Elf Exploration Production Memoire*, 24, 181-201.
- Mozley, P.S., 1989. Complex compositional zonation in concretionary siderite: implications for geochemical studies. *Journal of Sedimentary Petrology*, 59, 815-818.
- Mozley, P.S., 1996. The internal structure of carbonate concretions in mudrocks: a critical evaluation of conventional concentric model of concretion growth. *Sedimentary Geology*, 103, 85-91.
- Mozley, P.S., Burns, S.J., 1993. Oxygen and carbon isotopic composition of marine carbonate concretions: an overview. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63, 73-83
- Muchez, P., Boulvain, F., Dreesen, R., Hou, H.F., 1996. Sequence stratigraphy of the Frasnian-Famennian transitional strata: a comparison between South China and southern Belgium. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 123, 289-296.
- Murphy, A.E., Sageman, B.B., Hollander, D.J., 2000a. Eutrophication by decoupling of the marine biogeochemical cycles of C, N and P: a mechanism for the Late Devonian mass extinction. *Geology*, 28, 427-430.

- Murphy, A.E., Sageman, B.B., Hollander, D.J., Lyons, T.L., Brett, C.E., 2000b. Black shale deposition and faunal overturn in the Devonian Appalachian Basin: clastic starvation, seasonal water-column mixing, and efficient biolimiting nutrient recycling. *Paleoceanography*, 15, 280-291.
- Murphy, J.B., Keppie, J.D., 1998. Late Devonian palinspastic reconstruction of the Avalon-Meguma terrane boundary: implications for terrane accretion and basin development in the Appalachian orogen. *Tectonophysics*, 284, 221-231.
- Mutti, M., Hallock, P., 2003. Carbonate systems along nutrient and temperature gradients: some sedimentological and geochemical constraints. *International Journal of Earth Science*, 92, 465-475.

## N

- Narkiewicz, M., Hoffman, A., 1989. The Frasnian/Famennian transition: the sequence of events in southern Poland and its implications. *Acta Geologica Polonica*, 39, 13-28.
- Newell, N., 1967. Revolution in the history of life. Geological Society of America Special Paper, 89, 63-91.
- Nicoll, R.S., Playford, P.E., 1993. Upper Devonian iridium anomalies, conodont zonation and the Frasnian-Famennian boundary in the Canning Basin, Western Australia. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 104, 105-113.
- Nikishin, A.M., Ziegler, P.A., Stephenson, R.A., Cloetingh, S., Furne, A.V., Fokin, P.A., Ershov, A.V., Bolotov, A.N., Korotaev, M.V., Alekseev, A.S., Gorbachev, V.I., Shipilov, E.V., Lankreijer, A., Bembinova, E.Y., Shalimov, I.V., 1996. Late Precambrian to Triassic history of the East European Craton: dynamics of sedimentary basin evolution. *Tectonophysics*, 268, 23-63.

## O

- Oldfield, F., 1999. The rock magnetic identification of magnetic minerals and grain-size assemblage. In: Walden, J., Oldfield, F., Smith, J.P. (Eds). *Environmental magnetism: a practical guide*. Technical Guide 6, Quaternary Research Association, London, 98-112.
- Olempska, E., 2002. The Late Devonian Upper Kellwasser Event and entomozocean ostracods in the Holy Cross Mountains, Poland. *Acta Palaeontologica Polonica*, 47, 247-266.
- Osborne, C.P., Beerling, D.J., Lomax, B.H., Chaloner, W.G., 2004. Biophysical constraints on the origin of leaves inferred from the fossil record. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101, 10360-10362.
- Over, D.J., 2002. The Frasnian/Famennian boundary in central and eastern United States. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 153-169.
- Over, D.J., Conaway, C.A., Katz, D.J., Goodfellow, W.D., Gregoire, D.C., 1997. Platinum group elements enrichments and possible chondritic Ru:Ir across the Frasnian-Famennian boundary, western New York state. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 132, 399-410.

Over, D.J., Morrow, J.R., Wignall, P.B., (Eds) 2005. Understanding Late Devonian and Permian-Triassic Biotic and Climate Events: Towards an Integrated Approach. *Developments in Palaeontology and Stratigraphy*. Elsevier Pub. Co.

## P

Paproth, E., Feist R., Flajs G., 1991. Decision on the Devonian-Carboniferous boundary stratotype. *Episodes*, 14, 331-336.

Paris, F., Girard, C., Feist, R., Winchester-Seeto, T., 1996. Chitinozoan bio-event in the Frasnian-Famennian boundary beds at La Serre (Montagne Noire, Southern France). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 121, 131-145.

Passier, H.F., de Lange, G.J., Dekkers, M.J., 2001. Magnetic properties and geochemistry of the active oxidation front and the youngest sapropel in the eastern Mediterranean Sea. *Geophysical Journal International*, 145, 604-614.

Pedder, A.E.H., 1982. The rugose coral record across the Frasnian-Famennian boundary. In: Silver, L.T., Schultz, P.H., (Eds). *Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the Earth*. Geological Society of America Special Paper, 190, 485-489.

Pedersen, T.F., Calvert, S.E. 1990. Anoxia vs. productivity: What controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *AAPG Bulletin*, 74, 454-466.

Peterhansel, A., Pratt, B.R., 2001. Nutrient-triggered bioerosion on a giant carbonate platform masking the post-extinction Famennian benthic community. *Geology*, 29, 1079-1082.

Peters, C., Dekkers, M.J., 2003. Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. *Physics and Chemistry of the Earth*, 28, 659-667.

Petschick, R., Kuhn, G., Gingele, F., 1996. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography. *Marine Geology*, 130, 203-229.

Piecha, M., 2002. A considerable hiatus at the Frasnian/Famennian boundary in the Rhenish shelf region of northwest Germany. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 195-211.

Piqué, A., Bossière, G., Bouillin, J-P., Chalouan, A., Hoepffner, C., 1993. Southern margin of the Variscan belt: the north-western Gondwana mobile zone (eastern Morocco and northern Algeria). *Geologische Rundschau*, 82, 432-439.

Playford, P.E., McLaren, D.J., Orth, C.J., Gilmore, J.S., Goodfellow, W.D., 1984. Iridium anomaly in the Upper Devonian of the Canning Basin, western Australia. *Science*, 226, 437-439.

Poty, E., 1999. Famennian and Tournaisian recoveries of shallow water Rugosa following late Frasnian and late Strunian major crises, southern Belgium and surrounding areas, Hunan (South China) and the Omolon region (NE Siberia). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 154, 11-26.

Pratt, L.M., Claypool, G.E., King, J.D., 1986. Geochemical imprint of depositional conditions on organic matter in laminated-bioturbated interbeds from fine-grained marine sequences. *Marine Geology*, 70, 67-84.

- Préat A., Mamet B., Devleeschouwer X., 1998: Microfaciès et séquences dans une série condensée du Dévonien Supérieur, Coumiac, Montagne Noire. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 3, 331-342.
- Pruysers, P.A., De Lange, G.J., Middelburg, J.J., 1991. Geochemistry of eastern Mediterranean sediments: primary sediments composition and diagenetic alteration. *Marine Geology*, 100, 137-154.
- Pujol, F., Berner, Z., Stüben, D., (in correction.). Chemostratigraphy of some european Frasnian-Famennian boundary key section. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*.

## R

- Rachold, V., Brumsack, H.J., 2001. Inorganic geochemistry of Albian sediments from the Lower Saxony Basin NW Germany: paleoenvironmental constraints and orbital cycles. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 174, 121-143.
- Racki, G., 1990. Frasnian-Famennian event in the Holy Cross Mts, central Poland: stratigraphic and ecological aspects. In: Kauffman, E.G., Walliser, O.H. (Eds). *Extinction events in Earth history. Lecture Notes in Earth Sciences*, Springer-Verlag, 30, 169-181.
- Racki, G., 1998a. The Frasnian-Famennian brachiopod extinction events: a preliminary review. *Acta Palaeontologica Polonica*, 43, 395-411.
- Racki, G., 1998b. Frasnian-Famennian biotic crisis: undervalued tectonic control? *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 141, 177-198.
- Racki, G., 1999a. The Frasnian-Famennian biotic crisis: how many (if any) bolide impacts? *Geologische Rundschau*, 87, 617-632.
- Racki, G., 1999b. Silica-secreting biota and mass extinctions: survival patterns and processes. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 154, 107-132.
- Racki, G., Balinski, A., 1998. Late Frasnian Atrypida (Brachiopoda) from Poland and the Frasnian-Famennian biotic crisis. *Acta Palaeontologica Polonica*, 43, 273-304.
- Racki, G., House, M.R., eds. 2002. Late Devonian Biotic Crisis: ecological, depositional and geochemical records, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 1-374.
- Racki, G., Narkiewicz, N., eds. 2004. Multidisciplinary event approaches to the Devonian stratigraphic record. *Geological Quarterly*, 48, 203-332.
- Racki, G., Racka, M., Matyja, H., Devleeschouwer, X., 2002. The Frasnian/Famennian boundary interval in the South Polish-Moravian shelf basins: integrated event-stratigraphical approach. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 251-297.
- Raiswell, R. 1987. Non-steady state microbiological diagenesis and the origin of concretions and nodular limestones. In: Marshall, J.D. (Eds). Diagenesis of sedimentary sequences. *Geological Society of London, Special Publication*, 36, 41-54
- Raiswell, R. 1988. Evidence for the surface-reaction controlled growth of carbonate concretions in shales. *Sedimentology*, 35, 571-575.

- Raiswell, R., Berner, R.A., 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 285, 710-724.
- Raiswell, R., Canfield, D.E., 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal of Science*, 298, 219-245.
- Rau, G.H., Takahashi, T., Des Marais, D.J., 1989. Latitudinal variations in plankton  $\delta^{13}\text{C}$ : implications for  $\text{CO}_2$  and productivity in past oceans. *Nature*, 341, 516-518.
- Raup, D.M., Seposki, J.J.J., 1982. Mass extinctions in the marine fossil record. *Science*, 215, 1501-1503.
- Raymo, M.E., 1991. Geochemical evidence supporting T.C. Chamberlin's theory of glaciation. *Geology*, 19, 344-347.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., Froelich, P.N., 1988. Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, 16, 649-653.
- Rejebian, V.A., Harris, A.G., Huebner, J.S., 1987. Conodont color and textural alteration: an index to regional metamorphism and hydrothermal alteration. *Bulletin of Geological Society of America*, 99, 471-479.
- Remane, J., Faure-Muret, A., Odin, G.S., 2000. The international stratigraphic chart: The division of Earth Science. *UNESCO*, 5, 1-14.
- Renaud, S., Girard, C., 1999. Strategies of survival during extreme environmental perturbations: evolution of conodonts in response to the Kellwasser crisis (Upper Devonian). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 146, 19-32.
- Retallack, C.J., 1997. Early forest soils and their role in Devonian global change. *Science*, 276, 583-585.
- Reynolds, R.C., 1980. Interstratified clay minerals. In: Brindley, G. W. & Brown, G. (Eds). *Crystal Structures of clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, London; 249-303.
- Riboulleau, A., Baudin, F., Deconinck, J.-F., Derenne, S., Largeau, C., Tribouvillard, N., 2003. Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: the Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 197, 171-197.
- Rickard, D.T., 1975. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *American Journal of Sciences* 275, 636-652.
- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206, 373-391.
- Rimmer, S.M., Thompson, J.A., Goodnight, S.A., Robl, T.L., 2004. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian–Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 215, 125-154.

- Riquier, L., Averbuch, O., Devleeschouwer, X., Tribovillard, N., (in prep.). Rock magnetic evidences for a major climatic transition at the Frasnian/Famennian boundary. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*
- Riquier, L., Averbuch, O., Tribovillard, N., El Albani, A., Lazreq, N., Chakiri, S. (submitted). Environmental changes at the Frasnian-Famennian boundary in central Morocco (Northern Gondwana): integrated rock magnetic and geochemical studies. *Geological Society of London, Special Publication*.
- Riquier, L., Tribovillard, N., Averbuch, O., Joachimski, M.M., Racki, G., Devleeschouwer, X., El Albani, A., Riboulleau, A. 2005. Productivity and bottom water redox conditions at the Frasnian-Famennian boundary on the both sides of the Eovariscan Belt constraints from trace element geochemistry. In: Over, D.J., Morrow, J.R., & Wignall, P.B., (Eds). *Understanding Late Devonian and Permian-Triassic Biotic and Climate Events: Towards an Integrated Approach*. Developments in Palaeontology and Stratigraphy. Elsevier Pub. Co. Chapitre 8, 199-224.
- Roberts, A.P., Stoner, J.S., Richter, C., 1999. Diagenetic magnetic enhancement of sapropels from the eastern Mediterranean Sea. *Marine Geology*, 153, 103-116.
- Robinson, S.G., 1993. Lithostratigraphic applications for magnetic susceptibility logging of deep sea sediment cores: examples from ODP Leg 115. In Hailwood, E.A., Kidd, R.B., (Eds). *High Resolution Stratigraphy*: Geological Society London Special Publication 70, 65-98
- Robinson, S.G., Sahota, J.T.S., Oldfield, F., 2000. Early diagenesis in North atlantic abyssal plain sediments characterized by rock-magnetic and geochemical indices. *Marine Geology*, 163, 77-107.
- Robion, P., Averbuch, O., Sintubin, M., 1999. Fabric development and metamorphic evolution of Lower Paleozoic slaty rocks from the Rocroi massif (french-Belgian Ardennes): new constraints from magnetic fabrics, phyllosilicate preferred orientation and illite crystallinity data. *Tectonophysics*, 309, 257-273.
- Roemer, F.A., 1850. *Beiträge zur Kenntnis des nordwestlichen Harzgebirges*. Palaeontographica, 3, 67pp. Berlin.
- Royer, D.L., Berner, R.A., Beerling, D.J., 2001. Phanerozoic atmospheric CO<sub>2</sub> change: evaluating geochemical and paleobiological approaches. *Earth Science Reviews*, 54, 349-392.
- Royer, D.L., Berner, R.A., Montanez, I.P., Tabor, N.J., Beerling, D.J., 2004. CO<sub>2</sub> as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today*, 14, 4-10.
- Rudiman, W.F., 1997. *Tectonic uplift and climate change*. Plenum Press, New York, 535p.

## S

- Sageman, B.B., Murphy, A.E., Werne, J.P., Ver Straeten, C.A., Hollander, D.J., Lyons, T.W., 2003. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian basin. *Chemical Geology*, 195, 229-273.
- Saltzman, M.R., 2005. Phosphorus, nitrogen, and the redox evolution of the Paleozoic oceans. *Geology*, 33, 573-776.

- Sandberg, C.A., Ziegler, W., 1991. Extreme falls of sea-level accompanied late Frasnian (F/F) and late Famennian (D/C) mass extinctions in the Late Devonian (Abstract). Calgary, International Union of Geological Sciences, Joint Meeting of IGCP Projects 216, 293 and 303, *Event Markers in Earth history, Programs and Abstracts*, p 63.
- Sandberg, C.A., Ziegler, W., 1996. Devonian conodont biochronology in geologic time calibration. *Senckenbergiana lethaea*, 76, 259-265.
- Sandberg, C.A., Ziegler, W., 1998. Comments on proposed Frasnian and Famennian subdivisions. *SDS Newsletter*, 15, 43-46.
- Sandberg, C.A., Poole, F., Johnson, J.G., 1988a. Upper Devonian of the western United States. In: McMillan, N.J., Embry, A.F., Glass, D.J. (Eds), *Devonian of the World, Volume I. Regional Syntheses, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on the Devonian System*, Calgary, Canada. *Canadian Society of Petroleum Geologist*, 183-220.
- Sandberg, C.A., Morrow, J.R., Ziegler W., 2002. Late Devonian sea level changes, catastrophic events and mass extinctions. *Geological Society of America, Special Papers*, 356, 473-487.
- Sandberg, C.A., Morrow, J.R., Poole, F.G., Ziegler, W., 2003. Middle Devonian to Early Carboniferous event stratigraphy of Devils Gate and Northern Antelope Range sections, Nevada, USA. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 242, 187-207.
- Sandberg, C.A., Ziegler, W., Dreesen, R., Butler, J., 1988b. Late Frasnian mass extinction: conodont event stratigraphy, global changes, and possible causes, *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 102, 263-307.
- Schindler, E., 1990. Die Kellwasser Krise (hohe Frasnian-Stufe, Ober Devon). *Göttinger Arbeiten zur Geologie und Paläontologie*, 46 1-125.
- Schindler, E., 1993. Event-stratigraphic markers within the Kellwasser Crisis near the Frasnian/Famennian boundary (Upper Devonian) in Germany. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 104, 115-125.
- Schindler, E., Königshoep, P., 1997. Sedimentology and microfacies of Late Devonian Kellwasser Limestones in relation to palaeobathymetry (Upper Kellwasser Horizon, late Frasnian). *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie*, Teil 1 5/6: 597-607.
- Schippers, Jørgensen, B.B., 2001 Schippers A. and Jørgensen B. B. (2001) Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediment. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, 65, 915-922.
- Schönlaub, H.P., 1996. Scenarios of Proterozoic and Paleozoic catastrophes: a review. *Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt*, 53: 59-75.
- Schoonen M. A. A. and Barnes H. L., 1991a. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS<sub>2</sub> below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1495-1504.
- Schoonen M. A. A. and Barnes H. L., 1991b. Reactions forming pyrite and marcasite from solution. II. via FeS precursors below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 115-134.

- Schülke I., Popp A., 2005. Microfacies development, sea-level change, and conodont stratigraphy of Famennian mid- to deep platform deposits of the Beringhauser Tunnel section (Rheinisches Schiefergebirge, Germany). *Facies*, 50, 647-664.
- Schülke, I., Korn, D., Popp, A., Ziegler, W., 2003. Potential reference section for the Early/Middle Famennian boundary at the Beringhauser Tunnel (Rheinisches Schiefergebirge, NW Germany). *Subcommission on Devonian Stratigraphy-Newletters*, 19, 36-46.
- Scotese, C.R., 1997. *Paleogeographic Atlas, PALEOMAP Progress report 90-0497*. Department of Geology, University of Texas at Arlington, 45p.
- Scrutton, C.T., 1988. Patterns of extinction and survival in Palaeozoic corals. In: Larwood, G.P. (Eds). *Extinction and survival in the fossil record. Systematic Assoc.* 34. Clarendon Press, Oxford, 65-88.
- Sepkoski, J.J. Jr, 1982. Mass extinctions in the Phanerozoic oceans: A review. *Geological Society of America, Special Papers* 190, 283-289.
- Sepkoski, J.J.Jr, 1986. Phanerozoic overview of mass extinctions. In: Raup, D.M. and Jablonski, D. *Patterns and Processes in the History of Life*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 277-295.
- Sheridan, R.E., 1987. Pulsation tectonics as the control of long-term stratigraphic cycles. *Paleoceanography*, 2, 97-118.
- Sheridan, 1997. Pulsation tectonics as a control on the dispersal and assembly of supercontinents. *Journal of Geodynamics*, 23, 173-196.
- Simons, D.-J.H., Kenig, F., Schröder-Adams, C.J., 2003. An organic geochemical study of Cenomanian-Turonian sediments from the Western Interior Seaway, Canada. *Organic Geochemistry*, 34, 1177-1198.
- Snowball, I, Torii, M., 2000. Incidence and significance of magnetic iron sulphides in Quaternary sediments and soils. In: Maher, B.A and Thompson, R. (Eds). *Quaternary climates and Magnetism*, Cambridge University Press, 199-230.
- Sorauf, J.E., 1989. Rugosa and the Frasnian-Famennian extinction event: a progress report. *Association of Australasian Palaeontologists*, 8, 327-338.
- Sorauf, J.E., 1992. Late Devonian (Famennian) rugose coral fauna of the Percha Shale of southwestern New Mexico. *Journal of Paleontology*, 66, 730-749.
- Sorauf, J.E., Pedder, A.E.H., 1986. Late Devonian rugose corals and the Frasnian Famennian crisis. *Canadian Journal Earth of Sciences*, 23, 1265-1287.
- Stearn, C.W., 1987. Effect of the Frasnian-Famennian extinction event on the stromatoporoids. *Geology*, 15, 677-679.
- Stephens, N.P., Sumner, D.Y., 2003. Late Devonian carbon isotope stratigraphy and sea level fluctuations, Canning Basin, Western Australia. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 191, 203-219.
- Strauss, H., 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 132, 97-118.



- Strauss, H., 1999. Geological evolution from isotope proxy signals-sulfur. *Chemical Geology*, 161, 89-101.
- Streel, M., Caputo, M.V., Loboziak, S., Melo, J.H.G., 2000. Late Frasnian-Famennian climates based on palynomorph analyses and the question of the Late Devonian glaciations. *Earth Science Reviews*, 52, 121-173.
- Suits, N.S., Arthur, M.A., 2000. Sulfur diagenesis and partitioning in Holocene Peru shelf and upper slope sediments. *Chemical Geology*, 163, 219-234.

## T

- Tait, J.A., Bachtadse, V., Franke, W., Sofel, H., 1997. Geodynamic evolution of the European Variscan fold belt: palaeomagnetic and geological constraints. *Geologische Rundschau*, 86, 585-598.
- Tarduno, J.A., 1994. Temporal trends of magnetic dissolution in the pelagic realm: gauging paleoproductivity? *Earth and Planetary Sciences Letters*, 123, 39-48.
- Taylor, K.G., Macquaker, J.H.S., 2000. Early diagenetic pyrite morphology in a mudstone-dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, eastern England. *Sedimentary Geology*, 131, 77-86.
- Teichert, C., Glenister, B., Crick, R.E., 1979. Biostratigraphy of Devonian nautiloid cephalopods. In: House, M.R., Scrutton, C.T., Bassett, M.G. (Eds). *The Devonian System*. Special Paper in Paleontology, 23, 259-262.
- Thompson, R., Oldfield, F., 1986. *Environmental magnetism*. George Allen Unwin, London.
- Thompson, J.B., Newton, C.R., 1988. Late Devonian mass extinction: episodic climatic cooling or warming? In: McMillan, N.J., Embry, A.F., Glass, D.J. (Eds). *Devonian of the world*. *Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir*, 14, 29-34.
- Thorez, J., Dreesen, R., 2002. The Condroz Sandstone Group (Upper Famennian) revisited. *Geologica Belgica*, international meeting guidebook, Leuven.
- Tribovillard, N., Dupuis, C., Robin, E., 2000. Sedimentological and diagenetical conditions of the impact level of the Cretaceous/Tertiary boundary in Tunisia: no anoxia required. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 171, 629-636.
- Tribovillard, N., Averbuch, O., Riboulleau, A., 2004a. Influence of marine organic-matter diagenesis on magnetic susceptibility of sedimentary rocks: the sulphide pathway. *Annales de la Société Géologique du Nord*, 11, 57-67.
- Tribovillard, N., Ramdani, A., Trentesaux, A., 2005. Controls on organic accumulation in Late Jurassic shales of Northwestern Europe as inferred from trace-metal geochemistry. In Harris, N. (Eds) *Deposition of Hydrocarbon Source Rocks*. *The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publications*, 82, 145-164.
- Tribovillard, N., Averbuch, O., Bialkowski, A., Deconinck, J-F., 2002. The influence of early diagenesis of marine organic matter on the magnetic susceptibility signal of sedimentary rocks. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 172, 295-306.

- Tribovillard, N., Riboulleau, A., Lyons, T., Baudin, F., 2004b. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology* 213, 385-401.
- Tribovillard, N., Averbuch, O., Devleeschouwer, X., Racki, G., Riboulleau, A., 2004c. Deep-water anoxia at the Frasnian-Famennian boundary (La Serre, France): a tectonically-induced Late Devonian oceanic anoxic event? *Terra Nova*, 16, 288-295.
- Tribovillard, N., Algeo, T., Lyons, T., Riboulleau, A., submitted. A practical synthesis about trace metals used as proxies to paleoredox and paleoproductivity conditions. *Chemical Geology*.
- Tribovillard, N., Desprairies, A., Lallier-Vergès, E., Bertrand, P., Moureau, N., Ramdani, A., Ramanampisoa, L., 1994. Geochemical study of organic-matter rich cycles from the Kimmeridge clay formation of Yorkshire (UK): productivity versus anoxia. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 108, 165-181.
- Tucker, R.D., Bradley D.C., Ver Straeten C.A., Harris, A.G., Ebert, J.R., Mc Cutcheon, S.R., 1998. New U-Pb zircon ages and the duration and division of Devonian time. *Earth and Planetary Science Letters*, 158, 175-186.
- Tyrrell, T., 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature*, 400, 525-531.
- Tyson, R.V., 1995. *Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies*. Chapman and Hall, London, 615pp.
- Tyson, R.V., Pearson, T.H., 1991a. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In: Tyson, R.V., Pearson, T.H. (Eds), Modern and ancient continental shelf anoxia. *Geological Society of London Special Publication*, 58, 1-24.
- Tyson, R.V., Pearson, T.H., 1991b. Modern and ancient continental shelf anoxia. *Geological Society of London Special Publication*, 58, 470 p.

## U

- Uysal, I.T., Golding, S.D., Glikson, A.Y., Mory, A.J., Glikson, M., 2001. K-Ar evidence from illitic clays of a Late Devonian age for the 120 km diameter Woodleigh impact structure, Southern Carnarvon Basin, Western Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 281-289.

## V

- Vanderaverroet, P., Averbuch, O., Deconinck, J-F., Chamley, H., 1999. Glacial/interglacial cycles in Pleistocene sediments of New Jersey expressed by clay minerals, grain-size and magnetic susceptibility data. *Marine Geology*, 159, 79-92.
- Van Buchem, F.S.P., Eberli, G.P., Whalen, M.T., Mounjoy, E.W., Homewood, P.W., 1996. The basal geochemical signature and platform-margin geometries in the Upper Devonian mixed carbonate-silicoclastic system of Western Canada. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 167, 685-699.

- Van Cappelen, P., Ingall, E.D., 1994. Benthic phosphorous regeneration, net primary production, and ocean anoxia: a model of the coupled biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. *Paleoceanography*, 9, 667-692.
- Van Santvoort, P.J.M., De Lange, G.J., Thomson, J., Cussen, H., Wilson, T.R.S., Krom, M.D., Ströhle, K., 1996. Active post-depositional oxidation of the most recent sapropel (S1) in sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 4007-4024.
- Veimarn, A.B., Milanovsky, E.E., 1993. Famenskii riftogenez i global'nye sobytiya na rubezhe franskogo i famenskogo vekov. In: Milanovsky, E.E. (Eds). *Problemy geologii i metallogenii Centralnogo Kazakhstana*. Mosk. Obsch. Ipsyty. Prirody, Moscow, 108-118.
- Veimarn, A.B., Puchkov, V.N., Abramova, A.N., Arthyushkova, O.V., Baryshev, V.N., Degtyaryov, K.E., Kononova, L.I., Maslov, M.A., Moseychuk, V.M., Pazukhin, V.N., Pravikova, N.V., Tevelev, A.V., Yarkova, A.V., 2004. Stratigraphy and geological events at the Frasnian-Famennian boundary in the Southern Urals. *Geological Quarterly*, 48, 233-244.
- Veizer, J., Buhl, D., Diener, A., Ebner, S., Podlaha, O.G., Bruckschen, P., Jasper, T., Korte, C., Schaaf, M., Ala, D., Azmy, K., 1997. Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event correlation. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 132, 65-77.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H., 1999.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161, 59-88.
- Verosub, K.L., Roberts, A.P., 1995. Environmental magnetism: past, present and future. *Journal of Geophysical Research*, 100, 2175-2192.
- Vishnevskaya, V., Pisera, A., Racki, G., 2002. Siliceous biota (radiolarians and sponges) and the Late Devonian biotic crisis: The Polish reference. *Acta Palaeontologica Polonica*, 47, 211-226.
- Vogt, P.R., 1989. Volcanogenic upwelling of anoxic, nutrient-rich water: a possible factor in carbonate-bank/reef demise and benthic faunal extinction? *Geological Society of America Bulletin*, 101, 1225-1245.
- Vorliceck, T.P., Helz, G.R., 2002. Catalysis by mineral surfaces: implications for Mo geochemistry in anoxic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3679-3692.
- Vorliceck, T.P., Kahn, M.D., Kasuya, Y., Helz, G.R., 2004. Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 547-556.

## W

- Walden, J., Oldfield, F., Smith, J., 1999. *Environmental magnetism: a practical guide. Technical Guide # 6*, Quaternary Research Association, London, 243 pp.
- Walliser, O.H., 1985. Natural boundaries and commission boundaries in the Devonian. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 75, 401-408.

- Walliser, O.H., 1996. Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic: *Results of international interdisciplinary cooperation in the IGCP Project 216 "Global Biological Events in Earth History"*: Springer-Verlag, Heidelberg, 333 pp.
- Walliser, O.H., Groos-Uffenorde, H., Schindler, E., Ziegler, W., 1989. On the Upper Kellwasser horizon (Boundary Frasnian/Famennian). *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 110, 247-256.
- Walliser, O.H., El Hassani, H., Tahiri, A., 2000. Mrirt: a key area for the Variscan Meseta of Morocco. *Notes et Mémoires, Service Géologique du Maroc*, 399, 93-108.
- Wang, K., 1992. Glassy microspherule (microtektites) from an Upper Devonian limestones. *Science*, 256, 1547-1550.
- Wang, K., Geldsetzer, H.H.J., Chatterton, B.D.E., 1994. A late Devonian extra-terrestrial impact and extinction in eastern Gondwana: geochemical, sedimentological and faunal evidence. *Geological Society of America, Special Papers*, 293, 111-120.
- Wang, K., Geldsetzer, H.H.J., Goodfellow, W.D., Krouse, H.R., 1996. Carbon and sulfur isotope anomalies across the Frasnian-Famennian extinction boundary, Alberta, Canada. *Geology*, 24, 187-191.
- Wang, K., Orth, C.J., Attrep, M., Chatterton, B.D.E., Hou, H., Geldsetzer, H.H.J., 1991. Geochemical evidence for a catastrophic biotic event at the Frasnian/Famennian boundary in south China. *Geology*, 19, 776-779.
- Wang, Q., Morse, J.W., 1996. Pyrite formation under conditions approximating those in an-oxic sediments: I. Pathway and morphology. *Marine Chemistry*, 52, 99-121.
- Warne, J.E., 1991. The Alamo Breccia: catastrophic Devonian platform deposit in southern Nevada (abstract). Calgary, International Union of Geological Sciences, Joint Meeting of IGCP Projects 216, 293 and 303, *Event Markers in Earth history, Programs and Abstracts*, p 75.
- Warne, J.E., Sandberg, C.A., 1995. The catastrophic Alamo breccia of southern Nevada. Record of a Late Devonian extraterrestrial impact. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 188, 31-57.
- Warne, J.E., Sandberg, C.A., 1996. Alamo megabreccia: record of a Late Devonian impact in southern Nevada. *GSA Today*, 6, 1-7.
- Warr, L.N., Rice, A.H., 1994. Interlaboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data. *Journal of Metamorphic Geology*, 12, 141-152.
- Wedepohl, K.H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C. (Eds), *Physics and chemistry of the Earth*, Pergamon, Oxford, 305-333.
- Wedepohl, K.H., 1991. The composition of the upper Earth's crust and the natural cycles of selected metals. In: Merian, E. (Eds). *Metals and their compounds in the Environment*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 3-17.
- Wendt, J., 1988. Condensed carbonate sedimentation in the late Devonian of the eastern Anti-Atlas (Morocco). *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 81, 155-173.

- Wendt, J., Belka, Z., 1991. Age and depositional environment of Upper Devonian (Early Frasnian to Early Famennian) black shales and limestones (Kellwasser Facies) in the eastern Anti-Atlas, Morocco. *Facies*, 25, 51-90.
- Wendt, J., Aigner, T., Neugebauer, J., 1984. Cephalopod limestones deposition on a shallow pelagic ridge: the Tafilalt Platform (upper Devonian, eastern Anti-Atlas, Morocco). *Sedimentology*, 31, 601-625.
- Werne, J.P., Sageman, B.B., Lyons, T.W., Hollander, D.J., 2002. An integrated assessment of a “type euxinic” deposit: evidence for multiple controls on black shales deposition in the Middle Devonian Oatka Creek Formation. *American Journal of Science*, 303, 110-143.
- Whalen, M.T., Day, J., Eberli, G.P., Homewood, P.W., 2002. Microbial carbonates as indicators of environmental change and biotic crises in carbonate systems: examples from the Late Devonian, Alberta basin, Canada. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181, 127-151.
- Wignall, P.B., 1994. *Black shales. Geology and Geophysics Monographs*, 30. Oxford University Press, 130p.
- Wignall, P.B., 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth Science Reviews*, 53, 1-33.
- Wignall, P.B., Newton, R., 1998. Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen-deficiency in ancient mudrocks. *American Journal of Sciences* 298, 537-552.
- Wignall, P.B., Newton, R., 2001. Black shales on the basin margin: a model based on examples from the Upper Jurassic of the Boulonnais, northern France. *Sedimentary Geology*, 144, 335-356.
- Wignall, P.B., Newton, R., Brookfield, M.E., 2005. Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian–Triassic crisis in Kashmir. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 216, 183-188.
- Wijsman, J.W.M., Middelburg, J.J., Heip, C.H.R., 2001. Reactive iron in Black Sea sediments: implications for iron cycling. *Marine Geology*, 172, 167-180.
- Wilde, P., Berry, W.B.N., 1984. Destabilization of the oceanic density structure and its significance to marine “extinction” events. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 48, 143-162.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., 1996. Pyrite formation by reactions of iron monosulphides with dissolved inorganic and organic sulphur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 4167-4179.
- Wilkin R. T., Barnes H. L., 1997a. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 323-339.
- Wilkin R. T., Barnes H. L., 1997b. Pyrite formation in an anoxic estuarine basin. *American Journal of Sciences*, 297, 620-650.
- Wilkin, R.T., Arthur, M.A., Dean, W.E., 1997. History of water column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. *Earth and Planetary Science Letters*, 148, 517-525.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., Brantley, S.L., 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3897-3912.

- Wilson, M., Lyashkevich, Z.M., 1996. Magmatism and the geodynamics of rifting of the Pripyat-Dnieper-Donets rift, East European Platform. *Tectonophysics*, 268, 65-81.
- Winn, R.D., Bishop M.G., Gardner, P.S. 1987. Shallow-water and sub-storm-wave-base deposition of Lewis Shale in Cretaceous Western Interior Seaway, south-central Wyoming. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 71: 859-881.

## Y

- Yang, C., Hesse, R. 1991. Clay minerals as indicators of diagenetic and anchimetamorphic grade in an overthrust belt, external domain of southern Canadian Appalachians. *Clay Minerals*, 26, 211-231.
- Young, G.C., Moody, J.M., Casas, J.E., 2000. New Discoveries of Devonian Vertebrates from South America, and implications for Gondwana-Euramerica contact. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 331, 755-761.
- Yudina, A.B., Racki, G., Savage, N.S., Racka, M., Malkowski, K., 2002. The Frasnian-Famennian events in deep-shelf succession, Subpolar Urals: biotic, depositional and geochemical records. *Acta Palaeontologica Polonica*, 47, 355-372.

## Z

- Zegers, T.E., Dekkers, M.J., Bailly, S. 2003. Late Carboniferous to Permian remagnetization of Devonian limestones in the Ardennes: role of temperature, fluids, and deformation. *Journal of Geophysical Research*, 108,
- Zheng, Y., Hong-Fei, H., Lian-Fang, Y., 1993. Carbon and oxygen isotope event markers near the Frasnian-Famennian boundary, Luoxiu section, South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 104, 97-104.
- Zheng, Y., Anderson, R.F., van Geen, A., Kuwabara, J., 2000. Authigenic molybdenium formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 4165-4178.
- Ziegler, W., 1971. *A field trip guidebook; post-symposium excursions*, Sept. 15-18, 1971 to Rhenish Slate Mountains and Harz Mountains: Philipps-University of Marburg, Symposium on conodont taxonomy, 47pp.
- Ziegler, W., Sandberg, C.A., 1990. The Late Devonian standard conodont zonation. *Courrier Forschungsinstitut Senckenberg*, 121, 1-115.



## **ANNEXE 1**





**Tableau 1: Mesures de susceptibilité magnétique et teneur en CaCO<sub>3</sub> pour la coupe de Beringhausen Tunnel**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le poids (en grammes), le calibre (Cal) utilisé pour les différentes mesures par le Kappa-bridge, le coefficient de correction (Coeff), la valeur de la mesure à vide du porte-échantillon, la valeur moyenne, obtenue après 3 mesures réalisées sur l'échantillon, la valeur de la susceptibilité volumique ( $\kappa$ ), la valeur de la susceptibilité magnétique massique ou susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) ainsi que la teneur en CaCO<sub>3</sub>.

Les bandes en grisé correspondent aux horizons Kellwasser.

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure moyenne	$\kappa$	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	% CaCO <sub>3</sub>
BE 250	0,80	22,1	1	0,05	-200	1193,0	69,65	3,15	83,59
BE 249	1,15	19,04	1	0,05	-200	1183,0	69,15	3,63	94,81
BE 248	1,30	28,62	2	0,1	-100	1014,7	111,47	3,89	95,66
BE 247	1,40	21,5	2	0,1	-100	855,3	95,53	4,44	92,82
BE 246	1,50	14,89	1	0,05	-200	1109,3	65,47	4,40	87,59
BE 245	1,62	27,89	2	0,1	-100	1176,7	127,67	4,58	89,23
BE 244	1,75	15,24	1	0,05	-200	1160,3	68,02	4,46	68,88
BE 243	1,85	23,48	2	0,1	-100	927,0	102,70	4,37	84,29
BE 242	1,95	15,14	1	0,05	-200	1267,0	73,35	4,84	74,22
BE 241	2,05	19,76	2	0,1	-100	800,0	90,00	4,55	69,97
BE 240	2,25	25,53	2	0,1	-100	1145,7	124,57	4,88	77,65
BE 239	2,50	17,9	2	0,1	-100	965,7	106,57	5,95	62,83
BE 238	2,85	16,6	2	0,1	-100	914,7	101,47	6,11	41,93
BE 237	3,00	13,38	2	0,1	-100	678,3	77,83	5,82	64,50
BE 236	3,05	15,73	2	0,1	-100	720,3	82,03	5,21	74,15
BE 235	3,10	12,24	1	0,05	-200	992,3	59,62	4,87	81,35
BE 234	3,20	17,33	2	0,1	-100	769,0	86,90	5,01	74,56
BE 233	3,55	8,73	1	0,05	-200	552,7	37,63	4,31	94,46
BE 232	3,70	32,99	2	0,1	-100	1321,3	142,13	4,31	90,16
BE 231	3,85	5,57	1	0,05	-200	260,0	23,00	4,13	85,67
BE 230	4,00	19,11	2	0,1	-100	750,3	85,03	4,45	92,10
BE 229	4,10	22,56	2	0,1	-100	818,7	91,87	4,07	92,75
BE 228	4,20	21,94	2	0,1	-100	926,3	102,63	4,68	90,99
BE 227	4,30	20,56	2	0,1	-100	827,7	92,77	4,51	93,59
BE 226	4,35	30,85	2	0,1	-100	1083,7	118,37	3,84	89,25
BE 225	4,38	12,5	1	0,05	-200	669,0	43,45	3,48	89,01
BE 224	4,40	9,01	1	0,05	-200	516,7	35,83	3,98	95,00
BE 223	4,45	24,23	2	0,1	-100	748,3	84,83	3,50	89,17
BE 222	4,55	6,33	1	0,05	-200	300,3	25,02	3,95	90,52
BE 221	4,65	17,19	1	0,05	-200	1248,0	72,40	4,21	89,21
BE 220	4,70	12,3	1	0,05	-200	885,0	54,25	4,41	93,40
BE 219	4,80	18,88	2	0,1	-100	776,3	87,63	4,64	95,46
BE 218	4,90	19,58	1	0,05	-200	1161,3	68,07	3,48	94,39
BE 217	5,10	25,2	2	0,1	-100	923,7	102,37	4,06	94,74
BE 216	5,20	16,75	1	0,05	-200	284,7	24,23	1,45	99,45
BE 215	5,31	27,94	1	0,05	-200	553,7	37,68	1,35	98,00
BE 214	5,37	20,09	1	0,05	-200	404,7	30,23	1,50	99,74

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure moyenne	κ	$\chi_{if}$ (10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> /kg)	% CaCO <sub>3</sub>
BE 213	5,43	22,33	1	0,05	-200	316,0	25,80	1,15	97,42
BE 212	5,70	19,47	1	0,05	-200	1287,0	74,35	3,82	96,70
BE 211	5,75	20,69	1	0,05	-200	168,3	18,42	0,89	99,75
BE 210	5,82	27,99	1	0,05	-200	338,3	26,92	0,96	99,42
BE 209	5,93	23,44	1	0,05	-200	770,0	48,50	2,07	98,72
BE 208	6,15	30	2	0,1	-100	1008,7	110,87	3,70	90,66
BE 207	6,32	20,16	1	0,05	-200	1026,3	61,32	3,04	97,00
BE 206	6,45	21,62	1	0,05	-200	1130,7	66,53	3,08	82,29
BE 205	6,63	22,28	1	0,05	-200	1001,3	60,07	2,70	93,78
BE 204	6,70	19,36	1	0,05	-200	1170,3	68,52	3,54	91,26
BE 203	6,75	25,73	2	0,1	-100	725,0	82,50	3,21	92,49
BE 202	6,80	19,32	1	0,05	-200	1024,0	61,20	3,17	99,84
BE 201	6,95	22,46	2	0,1	-100	696,7	79,67	3,55	96,11
BE 001	7,05	22,09	1	0,05	-200	1022,0	61,10	2,77	94,22
BE 001b	7,10	29,84	2	0,1	-100	887,0	98,70	3,31	99,02
BE 002	7,15	25,28	2	0,1	-100	773,0	87,30	3,45	83,91
BE 003	7,20	18,42	1	0,05	-200	1021,3	61,07	3,32	96,44
BE 004	7,27	21,05	2	0,1	-100	782,7	88,27	4,19	87,04
BE 005	7,35	17,43	2	0,1	-100	699,7	79,97	4,59	93,90
BE 006	7,45	16,9	1	0,05	-200	1108,7	65,43	3,87	94,78
BE 007	7,50	17,55	2	0,1	-100	680,7	78,07	4,45	85,93
BE 008	7,55	16,19	1	0,05	-200	1335,3	76,77	4,74	90,21
BE 009	7,65	27,14	1	0,05	-200	693,3	44,67	1,65	90,51
BE 010	7,72	29,14	1	0,05	-200	434,0	31,70	1,09	94,55
BE 011	7,80	21	1	0,05	-200	192,7	19,63	0,93	97,51
BE 012	7,95	27,17	1	0,05	-200	189,3	19,47	0,72	99,38
BE 013	8,04	20,2	1	0,05	-200	-23,3	8,83	0,44	99,42
BE 014	8,25	21,22	1	0,05	-200	287,0	24,35	1,15	87,97
BE 015	8,35	24,91	2	0,1	-100	1234,0	133,40	5,36	92,37
BE 016	8,55	28,37	2	0,1	-100	952,7	105,27	3,71	96,54
BE 017	8,75	22,84	2	0,1	-100	722,0	82,20	3,60	92,78
BE 018	8,90	18,09	1	0,05	-200	538,3	36,92	2,04	75,36
BE 019	9,12	15,05	1	0,05	-200	1024,7	61,23	4,07	80,28
BE 020	9,18	19,1	1	0,05	-200	1033,7	61,68	3,23	96,68
BE 021	9,35	21,16	1	0,05	-200	704,7	45,23	2,14	99,47
BE 022	9,50	24,5	2	0,1	-100	822,3	92,23	3,76	97,11
BE 023	9,55	22,29	3	0,2	-50	703,7	150,73	6,76	78,10
BE 024	9,60	27,56	2	0,1	-100	1136,3	123,63	4,49	75,91
BE 025	9,75	28,5	2	0,1	-100	1213,3	131,33	4,61	91,74
BE 026	10,07	25,42	2	0,1	-100	1333,3	143,33	5,64	87,78
BE 027	10,15	29,82	2	0,1	-100	1332,7	143,27	4,80	89,10
BE 028	10,22	18,76	2	0,1	-100	780,0	88,00	4,69	81,64
BE 029	10,27	20,57	2	0,1	-100	1050,3	115,03	5,59	88,66
BE 029 haut	10,40	24,38	2	0,1	-100	1192,7	129,27	5,30	91,77
BE 030	10,46	27,91	3	0,2	-50	734,3	156,87	5,62	87,62
BE 031	10,54	32,14	3	0,2	-50	887,3	187,47	5,83	72,24
BE 032	10,65	31,68	3	0,2	-50	740,0	158,00	4,99	93,29
BE 033	10,84	33,03	3	0,2	-50	964,3	202,87	6,14	88,64
BE 034	11,10	23,27	3	0,2	-50	697,0	149,40	6,42	70,27
BE 035	11,22	25,69	2	0,1	-100	1266,0	136,60	5,32	77,15
BE 036	11,30	20,81	2	0,1	-100	1301,0	140,10	6,73	87,00
BE 037	11,40	27,24	3	0,2	-50	819,7	173,93	6,39	68,43
BE 038	11,50	30,55	3	0,2	-50	862,3	182,47	5,97	80,01
BE 039	11,60	28,18	3	0,2	-50	821,3	174,27	6,18	86,57
BE 040	11,68	36,12	3	0,2	-50	985,3	207,07	5,73	89,85
BE 041a	11,75	23,22	3	0,2	-50	679,3	145,87	6,28	88,77
BE 041b	11,80	26,05	3	0,2	-50	741,7	158,33	6,08	89,76

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure moyenne	κ	$\chi_{lf}$ (10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> /kg)	% CaCO <sub>3</sub>
BE 042	11,87	21,01	2	0,1	-100	1205,3	130,53	6,21	94,99
BE 043	11,97	25,7	2	0,1	-100	986,7	108,67	4,23	98,50
BE 044	12,04	28,77	1	0,05	-200	353,0	27,65	0,96	98,53
BE 045	12,15	33,55	3	0,2	-50	965,7	203,13	6,05	96,56
BE 046	12,20	26,63	3	0,2	-50	702,0	150,40	5,65	68,80
BE 047	12,25	25,57	2	0,1	-100	1310,7	141,07	5,52	87,10
BE 048	12,30	28,75	3	0,2	-50	702,3	150,47	5,23	91,64
BE 049	12,40	23,88	3	0,2	-50	690,3	148,07	6,20	91,79
BE 050	12,50	29,07	3	0,2	-50	670,3	144,07	4,96	86,06
BE 051	12,67	26,1	2	0,1	-100	1228,0	132,80	5,09	74,57
BE 052	12,78	32,05	3	0,2	-50	803,3	170,67	5,33	88,13
BE 053	12,82	36,85	3	0,2	-50	843,0	178,60	4,85	85,40
BE 054	12,90	29,11	3	0,2	-50	706,0	151,20	5,19	78,02
BE 055	12,95	26,62	2	0,1	-100	1276,3	137,63	5,17	78,81
BE 056	13,05	12,14	1	0,05	-200	1301,0	75,05	6,18	78,81
BE 057	13,25	20,09	2	0,1	-100	743,3	84,33	4,20	85,51
BE 058	13,37	21,96	2	0,1	-100	1023,0	112,30	5,11	88,23
BE 059	13,45	37,02	3	0,2	-50	823,0	174,60	4,72	76,14
BE 060	13,50	30,38	2	0,1	-100	1227,0	132,70	4,37	89,92
BE 061	13,59	29,58	2	0,1	-100	1338,7	143,87	4,86	83,27
BE 062	13,70	45,21	3	0,2	-50	924,0	194,80	4,31	89,80
BE 063	13,81	38,97	3	0,2	-50	726,0	155,20	3,98	85,13
BE 064	13,85	24,5	2	0,1	-100	1092,0	119,20	4,87	78,71
BE 065	13,90	24,31	2	0,1	-100	883,0	98,30	4,04	84,33
BE 066	14,07	16,5	2	0,1	-100	740,7	84,07	5,09	86,43
BE 067	14,30	26,68	2	0,1	-100	1107,0	120,70	4,52	81,65
BE 068	14,48	32,62	2	0,1	-100	1318,7	141,87	4,35	49,54
BE 069	14,65	23,25	2	0,1	-100	825,3	92,53	3,98	78,36
BE 070	14,70	33,88	3	0,2	-50	761,3	162,27	4,79	80,68
BE 071	14,73	16,48	1	0,05	-200	1165,0	68,25	4,14	84,95
BE 072	14,85	26,98	2	0,1	-100	1034,0	113,40	4,20	80,00
BE 073	14,95	20,9	2	0,1	-100	1129,3	122,93	5,88	64,09
BE 074	15,12	10,81	1	0,05	-200	761,0	48,05	4,44	77,47
BE 075	15,28	26,74	2	0,1	-100	959,0	105,90	3,96	83,51
BE 076	15,35	15,42	1	0,05	-200	1032,7	61,63	4,00	85,17
BE 077	15,40	19,04	2	0,1	-100	698,7	79,87	4,19	87,30
BE 078	15,50	17,63	1	0,05	-200	1265,0	73,25	4,15	82,99
BE 079	15,60	18,42	1	0,05	-200	1260,7	73,03	3,96	84,20
BE 080	15,70	24,64	2	0,1	-100	861,0	96,10	3,90	81,49
BE 081	15,82	26,64	2	0,1	-100	848,3	94,83	3,56	78,04
BE 082	16,04	21,73	2	0,1	-100	698,0	79,80	3,67	81,26
BE 083	16,17	30,26	2	0,1	-100	998,0	109,80	3,63	84,05
BE 084	16,33	19,55	1	0,05	-200	1203,0	70,15	3,59	83,00
BE 085	16,47	10,09	1	0,05	-200	498,7	34,93	3,46	83,89
BE 086	16,50	19,09	1	0,05	-200	1300,0	75,00	3,93	82,00
BE 087	16,63	30,36	2	0,1	-100	1002,0	110,20	3,63	87,58
BE 088	16,70	24,6	2	0,1	-100	793,7	89,37	3,63	84,21
BE 089	16,80	30,39	2	0,1	-100	1119,7	121,97	4,01	85,99
BE 090	16,83	21,83	2	0,1	-100	727,7	82,77	3,79	83,21
BE 091	16,89	23,81	2	0,1	-100	871,3	97,13	4,08	83,80
BE 092	16,95	23,64	2	0,1	-100	866,7	96,67	4,09	88,46
BE 093	17,12	25,12	2	0,1	-100	792,3	89,23	3,55	84,52
BE 094	17,18	22,69	2	0,1	-100	800,7	90,07	3,97	78,70
BE 095a	17,28	41,61	2	0,1	-100	1206,0	130,60	3,14	82,95
BE 095b	17,33	45,81	3	0,2	-50	822,0	174,40	3,81	78,84
BE 096	17,45	29,29	2	0,1	-100	1100,7	120,07	4,10	77,12
BE 097	17,48	24,22	2	0,1	-100	721,3	82,13	3,39	82,76
BE 098	17,51	32,43	2	0,1	-100	1041,7	114,17	3,52	79,34

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure moyenne	$\kappa$	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	% $\text{CaCO}_3$
BE 099	17,55	29,38	2	0,1	-100	805,0	90,50	3,08	85,54
BE 100	17,68	32,93	2	0,1	-100	1079,3	117,93	3,58	83,38
BE 101	17,76	34,53	2	0,1	-100	1071,0	117,10	3,39	80,08
BE 102	17,88	28,44	2	0,1	-100	873,0	97,30	3,42	85,11
BE 103	17,95	36,63	2	0,1	-100	1097,7	119,77	3,27	85,55
BE 104	18,00	29,3	2	0,1	-100	956,0	105,60	3,60	84,09
BE 105	18,12	31,62	2	0,1	-100	1168,3	126,83	4,01	77,48
BE 106	18,29	24,17	1	0,05	-200	1272,0	73,60	3,05	77,66
BE 107	18,52	32,08	2	0,1	-100	926,0	102,60	3,20	86,15
BE 108	18,59	25,03	2	0,1	-100	685,0	78,50	3,14	78,99
BE 109	18,64	36,94	2	0,1	-100	1085,0	118,50	3,21	86,02
BE 110	18,70	32,55	2	0,1	-100	1051,3	115,13	3,54	74,56
BE 111	18,75	31,49	2	0,1	-100	943,0	104,30	3,31	81,52
BE 112	18,91	25,93	2	0,1	-100	776,0	87,60	3,38	83,75
BE 113	19,06	26,54	2	0,1	-100	873,0	97,30	3,67	80,12
BE 114	19,14	23,48	2	0,1	-100	810,3	91,03	3,88	84,92

**Tableau 2: Mesures des paramètres obtenus à partir de courbes d'hysteresis pour la coupe de Beringhausen Tunnel**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) et les valeurs de susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de susceptibilité en champ fort ( $\chi_{hf}$ : high-field mass susceptibility en  $10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de correction de pente (SC: slope correction en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{T/kg}$ ), d'aimantation à saturation ( $M_{rs}$ : saturation magnetization en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), d'aimantation rémanente ( $M_r$ : saturation remanente magnetization en  $10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), du rapport ( $M_r/M_{rs}$ ), de coercivité ( $H_c$ : coercivity), de coercivité rémanente ( $H_{cr}$ : coercivity of remanence), et du rapport ( $H_{cr}/H_c$ )

N° éch.	Altitude (m)	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$\chi_{hf}$ ( $10^{-9}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	SC ( $10^{-3} \text{ Am}^2$ $/\text{T/kg}$ )	Paramètres d'aimantation			Paramètres de coercivité		
					$M_{rs}$ ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r$ ( $10^{-4}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r/M_s$	$H_c$ (mT)	$H_{cr}$ (mT)	$H_{cr}/H_c$
BE 250	0,80	3,15	0,38	-0,31	1,72	3,81	0,221	11,82	30,03	2,54
BE 240	2,25	4,88	2,09	-1,66	2,91	5,71	0,196	10,4	24,06	2,31
BE 238	2,85	6,11	5,19	-4,13	1,41	2,00	0,142	7,685	94,37	12,3
BE 230	4,00	4,45	0,21	-0,17	2,37	4,37	0,184	8,826	26,93	3,05
BE 220	4,70	4,41	-2,79	2,22	0,99	2,41	0,243	11,21	27,38	2,44
BE 217	5,10	4,06	0,06	-0,05	1,05	2,28	0,217	12,04	216,6	18,0
BE 216	5,20	1,45	-8,75	6,96	1,04	1,94	0,186	13,66	141,7	10,4
BE 212	5,70	3,82	-1,02	0,81	1,09	1,60	0,147	6,513	145	22,3
BE 210	5,82	0,96	-6,57	5,23	1,60	3,80	0,237	12,29	24,8	2,02
BE 208	6,15	3,70	4,02	-3,20	1,36	2,77	0,204	15,43	88,93	5,76
BE 001	7,05	2,77	-0,64	0,51	1,24	2,51	0,201	10,22	37,05	3,63
BE 008	7,55	4,74	1,54	-1,22	2,59	6,14	0,237	12,64	30,42	2,41
BE 009	7,65	1,65	-5,12	4,07	0,52	1,03	0,199	17,04	183,6	10,8
BE 013	8,04	0,44	-8,89	7,07	0,57	0,66	0,117	12,03	89,47	7,44
BE 015	8,35	5,36	-6,50	5,17	1,38	1,91	0,138	7,716	85,72	11,1
BE 016	8,55	3,71	1,53	-1,22	3,49	5,31	0,152	7,193	34,23	4,76
BE 026	10,07	5,64	5,17	-4,12	2,93	6,79	0,232	11,98	32,04	2,67
BE 036	11,30	6,73	9,34	-7,44	2,15	4,65	0,216	11,86	44,02	2,24
BE 042	11,87	6,21	4,48	-3,57	3,55	7,36	0,207	10,79	26,55	2,54
BE 049	12,40	6,20	3,72	-2,96	3,14	6,42	0,205	10,68	27,39	2,56
BE 058	13,37	5,11	7,82	-6,22	3,17	7,10	0,224	12,28	26,88	2,19
BE 066	14,07	5,09	7,41	-5,90	1,50	3,40	0,226	10,92	29,42	2,69
BE 072	14,85	4,20	2,38	-1,89	2,87	6,71	0,233	10,79	22,64	2,10
BE 081	15,82	3,56	4,27	-3,40	3,35	7,47	0,223	11,44	23,24	2,03
BE 089	16,80	4,01	8,19	-6,52	2,96	7,06	0,239	12,97	28,21	2,18
BE 096	17,45	4,10	10,71	-8,52	1,99	4,41	0,222	11,88	24,31	2,05
BE 105	18,12	4,01	12,45	-9,90	1,82	4,67	0,257	11,62	27,31	2,35
BE 114	19,14	3,88	11,08	-8,82	2,15	4,77	0,222	11,33	27,6	2,44

**Tableau 3: Mesures de géochimie inorganique en éléments majeurs pour la coupe de Beringhausen Tunnel**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en % des concentrations en éléments majeurs.

N° éch.	Altitude (m)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	K (%)	Ti (%)
BE 234	3,20	6,732	2,311	2,432	0,044	0,773	28,899		1,178	0,144
BE 229	4,10	2,708	1,157	0,586	0,033	0,517	35,015		0,574	0,078
BE 224	4,40	1,791	0,826	0,519	0,029	0,395	36,378		0,464	0,055
BE 220	4,70	2,350	1,181	0,651	0,063	0,471	35,687		0,611	0,083
BE 216	5,20	0,782	0,395	0,250			38,041		0,269	0,024
BE 215	5,31	0,686	0,356	0,210	0,025	1,137	37,144		0,251	0,023
BE 213	5,43	0,387	0,166	0,129		0,955	37,721		0,143	
BE 211	5,75	0,635	0,260	0,139		0,480	38,032		0,170	
BE 209	5,93	0,543	0,334	0,185		0,317	38,173		0,221	0,018
BE 208	6,15	1,134	0,641	0,616		0,379	37,068		0,370	0,035
BE 202	6,80	1,103	0,591	0,308	0,026	0,358	37,764		0,300	0,033
BE 003	7,20	1,562	0,857	0,545	0,027	0,413	37,053		0,433	0,052
BE 008	7,55	2,877	1,509	0,900	0,060	0,463	34,869	0,283	0,611	0,101
BE 009	7,65	0,596	0,321	0,243		1,651	36,629		0,204	0,020
BE 011	7,80	0,498	0,272	0,184		0,895	37,959		0,183	
BE 013	8,04	0,381		0,078		0,278	39,335		0,095	
BE 014	8,25	1,343	0,740	0,376	0,034	0,593	36,545		0,423	0,037
BE 015	8,35	2,041	1,029	0,611	0,031	0,418	35,913		0,520	0,058
BE 016	8,55	1,253	0,654	0,448	0,030	0,496	37,043		0,327	0,038
BE 018	8,90	2,605	1,462	1,148	0,038	0,647	34,364		0,583	0,072
BE 021	9,35	0,410	0,201	0,146		0,292	38,826		0,122	
BE 024	9,60	4,344	2,325	1,455	0,054	3,638	27,714		1,141	0,125
BE 027	10,15	2,908	1,459	0,828	0,038	0,899	34,252	0,221	0,591	0,089
BE 030	10,46	3,620	1,771	1,044	0,035	0,558	33,746	0,239	0,701	0,107

**Tableau 4: Mesures de géochimie inorganique en éléments traces  
pour la coupe de Beringhausen Tunnel**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations de certains éléments traces.

N° éch.	Altitude (m)	As (ppm)	Ba (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cs (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
BE 234	3,20	5,815	252,9	4,820	34,44	5,602	10,55		21,95	14,09	224,5	3,593	0,703	35,84	86,06	52,56
BE 229	4,10	2,842	105,6	2,726	18,74	1,913	4,807	2,814	14,23	4,302	263,3	1,997	0,850	19,73	28,54	39,72
BE 224	4,40	3,226	77,29	2,135	11,41	1,341	3,813	1,341	11,70	6,092	242,9	1,501	0,476	12,08	23,19	28,49
BE 220	4,70	3,893	124,7	2,833	21,85	2,142	5,279		14,62	5,767	278,2	2,158	0,786	19,29	33,70	41,98
BE 216	5,20	4,755	40,81	1,426	7,928	0,989	3,290	0,552	9,327	3,267	220,1	0,638	1,891	7,333	15,57	9,189
BE 215	5,31		31,82	1,148	6,397	0,753	3,183	0,570	8,061	1,851	188,0	0,493	0,455	5,241	14,82	7,845
BE 213	5,43		63,95	0,852		0,233	3,249		6,750	2,103	205,7	0,254	0,262	2,849	11,20	4,275
BE 211	5,75		17,32	0,916		0,426	3,248		7,262	2,235	217,2	0,434	0,800	3,265	13,50	6,802
BE 209	5,93		21,37	1,182	5,584	0,639	3,170	0,689	7,742	2,616	217,3	0,417	0,996	5,674	13,89	7,768
BE 208	6,15	10,190	65,83	2,031	10,02	1,310	7,457	2,561	11,01	5,630	231,8	0,933	1,351	13,59	28,35	15,94
BE 202	6,80	2,735	49,56	1,446	10,65	0,839	3,126	0,562	8,910	3,840	225,0	0,851	0,643	12,63	15,18	14,72
BE 003	7,20	3,754	76,90	1,901	11,02	1,405	3,686		11,18	4,478	221,1	1,311	0,437	15,74	30,45	24,84
BE 008	7,55	6,176	154,2	3,748	20,43	2,039	5,388	5,417	16,75	7,062	294,4	2,504	2,288	23,57	15,73	50,30
BE 009	7,65		39,12	1,244	5,569	0,502			7,964	2,329	186,9	0,468	0,438	5,398	9,684	7,976
BE 011	7,80		18,87	1,144	5,112	0,386	3,140	0,720	8,217	2,635	186,6	0,434	0,665	4,412	21,27	6,127
BE 013	8,04		8,886	0,748					6,013		197,3	0,117	0,189	1,566	8,354	1,741
BE 014	8,25	2,805	75,53	1,584	12,35	1,384	4,030	2,816	11,10	12,34	334,0	0,944	49,54	23,80	9,111	17,33
BE 015	8,35	7,194	125,3	2,567	25,15	1,897	6,382	3,156	15,43	4,803	226,8	1,388	2,696	19,61	9,876	22,13
BE 016	8,55	3,971	53,96	2,045	10,31	1,034	3,935	0,983	10,88	3,806	242,1	0,906	2,229	11,39	9,076	15,35
BE 018	8,90	8,085	110,3	2,614	22,97	1,507	9,313	2,415	20,33	39,33	431,6	1,639	74,90	42,67	20,60	32,75
BE 021	9,35	1,674	24,78	0,968		0,252		0,967	6,835	1,949	205,2	0,335	0,173	3,212	10,30	4,757
BE 024	9,60	3,661	217,5	3,393	28,09	6,061	7,043	3,087	18,62	6,396	258,9	3,309	1,874	28,12	21,17	55,45
BE 027	10,15	2,786	158,0	3,023	20,03	2,438	5,479	1,956	14,69	4,233	272,0	2,266	0,937	17,97	15,81	40,59
BE 030	10,46	3,898	168,3	3,912	32,05	2,811	10,20	1,236	19,36	6,030	263,3	2,516	2,013	29,07	18,66	45,63



**Tableau 5: Mesures de géochimie inorganique en terres rares  
pour la coupe de Beringhausen Tunnel**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations des terres rares.

N° éch.	Altitude (m)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
BE 234	3,20	15,37	29,79	3,543	13,59	2,774	0,600	2,435	0,371	2,201	0,421	1,197	0,176	1,165	0,177
BE 229	4,10	11,25	20,81	2,561	10,18	2,010	0,459	1,973	0,291	1,731	0,341	0,967	0,142	0,930	0,140
BE 224	4,40	8,646	15,89	1,988	7,782	1,522	0,345	1,439	0,220	1,308	0,256	0,735	0,105	0,693	0,106
BE 220	4,70	11,60	18,38	2,624	10,19	2,055	0,465	1,954	0,294	1,717	0,344	0,972	0,143	0,929	0,140
BE 216	5,20	5,577	7,937	1,180	4,736	0,931	0,209	0,919	0,140	0,841	0,167	0,484	0,068	0,431	0,065
BE 215	5,31	3,553	4,722	0,743	3,022	0,595	0,132	0,596	0,091	0,556	0,115	0,316	0,047	0,301	0,044
BE 213	5,43	2,062	3,216	0,440	1,766	0,340	0,076	0,345	0,049	0,303	0,060	0,166	0,024	0,149	0,022
BE 211	5,75	4,051	4,215	0,865	3,517	0,713	0,159	0,697	0,102	0,601	0,121	0,336	0,047	0,299	0,044
BE 209	5,93	4,202	4,618	0,885	3,540	0,713	0,172	0,732	0,107	0,651	0,130	0,362	0,050	0,326	0,049
BE 208	6,15	7,077	8,394	1,610	6,566	1,312	0,294	1,240	0,180	1,068	0,213	0,579	0,083	0,558	0,082
BE 202	6,80	6,727	8,671	1,555	6,402	1,257	0,289	1,168	0,176	1,049	0,208	0,583	0,082	0,549	0,080
BE 003	7,20	8,716	12,89	1,979	8,061	1,595	0,364	1,515	0,231	1,376	0,279	0,768	0,108	0,736	0,110
BE 008	7,55	13,06	26,04	3,004	12,11	2,516	0,581	2,508	0,376	2,294	0,460	1,308	0,189	1,248	0,199
BE 009	7,65	3,635	6,554	0,857	3,404	0,624	0,128	0,540	0,076	0,427	0,082	0,224	0,029	0,195	0,031
BE 011	7,80	4,988	8,692	1,161	4,677	0,913	0,191	0,835	0,117	0,659	0,126	0,327	0,043	0,276	0,041
BE 013	8,04	1,566	2,534	0,352	1,483	0,269	0,059	0,246	0,034	0,212	0,041	0,115	0,015	0,101	0,015
BE 014	8,25	29,73	16,18	4,298	17,95	3,415	0,848	4,325	0,641	4,340	1,014	3,130	0,448	3,064	0,494
BE 015	8,35	8,717	10,70	1,800	7,001	1,381	0,320	1,375	0,211	1,263	0,263	0,763	0,114	0,768	0,120
BE 016	8,55	6,457	8,545	1,630	6,669	1,236	0,274	1,097	0,162	0,932	0,180	0,504	0,069	0,438	0,068
BE 018	8,90	39,73	23,02	6,213	26,38	5,032	1,228	6,450	0,951	6,433	1,486	4,418	0,607	3,932	0,616
BE 021	9,35	3,734	4,028	0,941	3,948	0,695	0,152	0,592	0,088	0,512	0,106	0,297	0,040	0,259	0,040
BE 024	9,60	25,61	43,73	7,117	29,30	5,701	1,391	5,428	0,777	4,564	0,866	2,271	0,296	1,758	0,252
BE 027	10,15	11,34	17,60	2,506	9,600	1,834	0,425	1,710	0,260	1,579	0,308	0,891	0,128	0,899	0,132
BE 030	10,46	11,71	17,90	2,691	10,61	2,066	0,443	1,891	0,287	1,696	0,340	0,953	0,141	0,946	0,145

**Tableau 6: Minéralogie des argiles  
pour la coupe de Beringhausen Tunnel**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le pourcentage des principaux minéraux argileux, illite, chlorite, kaolinite, smectite, et minéraux interstratifiés (IS) et la valeur de l'indice de cristallinité de l'illite standardisée.

N° éch.	Altitude (m)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (%)	Smectite (%)	IS (%)	CIS
BE 250	0,80	75,3	23,7	0,0	0,0	1,0	0,371
BE 240	2,25	66,6	32,0	0,0	1,0	0,3	0,288
BE 239	2,50	66,7	28,3	0,0	3,2	1,7	0,272
BE 238	2,85	68,4	30,6	0,0	0,4	0,6	0,230
BE 217	5,10	71,4	28,6	0,0	0,0	0,0	0,209
BE 216	5,20	82,4	16,8	0,0	0,8	0,0	0,257
BE 214	5,37	71,7	21,8	4,1	2,3	0,2	0,261
BE 213	5,43	62,0	36,5	0,0	1,1	0,4	0,259
BE 212	5,70	74,1	14,0	11,1	0,7	0,0	0,207
BE 210	5,82	72,5	15,2	8,7	3,5	0,1	0,410
BE 209	5,93	73,2	15,3	11,2	0,0	0,2	0,209
BE 208	6,15	81,8	17,9	0,0	0,3	0,0	0,234
BE 205	6,63	72,8	23,9	0,0	3,2	0,0	0,271
BE 001	7,05	66,6	26,8	0,0	6,4	0,2	0,234
BE 005	7,35	70,0	26,7	1,9	1,3	0,0	0,301
BE 008	7,55	75,9	21,4	0,0	2,6	0,0	0,429
BE 009	7,65	73,6	18,3	5,2	2,2	0,7	0,539
BE 013	8,04	67,3	7,1	24,8	0,0	0,7	0,278
BE 015	8,35	78,8	18,8	0,0	1,2	1,2	0,398
BE 017	8,75	64,7	35,3	0,0	0,0	0,0	0,394
BE 021	9,35	69,5	30,5	0,0	0,0	0,0	0,419
BE 026	10,07	63,1	32,1	3,8	0,6	0,3	0,288
BE 030	10,46	65,7	33,8	0,0	0,5	0,0	0,340
BE 033	10,84	64,1	34,2	1,3	0,4	0,0	0,267
BE 036	11,30	64,9	33,7	0,0	0,8	0,6	0,274
BE 042	11,87	66,0	33,6	0,0	0,0	0,4	0,425
BE 048	12,30	67,8	25,4	5,7	0,0	1,2	0,282
BE 049	12,40	73,1	23,3	0,0	1,9	1,7	0,354
BE 058	13,37	71,2	28,4	0,0	0,0	0,4	0,435
BE 063	13,81	69,5	28,3	0,0	1,8	0,4	0,278
BE 066	14,07	65,5	33,0	0,0	0,9	0,6	0,334
BE 072	14,85	57,6	42,4	0,0	0,0	0,0	0,377
BE 078	15,50	68,3	31,7	0,0	0,0	0,0	0,331
BE 081	15,82	66,2	31,7	0,0	1,3	0,0	0,269
BE 089	16,80	61,7	36,0	0,0	1,2	1,0	0,323
BE 094	17,18	70,0	28,9	0,7	0,0	0,3	0,286
BE 095	17,28	60,6	37,7	0,3	1,4	0,0	0,236
BE 107	18,52	59,1	39,5	1,0	0,3	0,0	0,257
BE 114	19,14	56,6	42,8	0,0	0,4	0,2	0,259

**Tableau 7: Mesures de susceptibilité magnétique et teneur en  $\text{CaCO}_3$  pour la coupe d'Aeketal**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le poids (en grammes), le calibre (Cal) utilisé pour les différentes mesures par le Kappa-bridge, le coefficient de correction (Coeff), la valeur de la mesure à vide du porte-échantillon, la valeur moyenne, obtenue après 3 mesures réalisées sur l'échantillon, la valeur de la susceptibilité volumique ( $\kappa$ ), la valeur de la susceptibilité magnétique massique ou susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) ainsi que la teneur en  $\text{CaCO}_3$ .

Les bandes en grisé correspondent aux horizons Kellwasser.

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure Moyenne	$\kappa$	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	% $\text{CaCO}_3$
AT 01	0,25	27,86	1	0,05	-200	1280,7	74,03	2,66	83,01
AT 02	0,30	17,42	1	0,05	-200	550,0	37,50	2,15	76,78
AT 03	0,31	22,83	1	0,05	-200	1256,0	72,80	3,19	65,73
AT 04	0,34	30,86	1	0,05	-200	1208,7	70,43	2,28	72,58
AT 05	0,36	23,84	1	0,05	-200	1231,7	71,58	3,00	79,94
AT 06	0,40	11,61	1	0,05	-200	600,0	40,00	3,45	61,15
AT 07	0,43	28,56	1	0,05	-200	1189,3	69,47	2,43	75,85
AT 08	0,46	24,75	1	0,05	-200	1066,0	63,30	2,56	74,70
AT 09	0,52	31,42	2	0,1	-100	805,0	90,50	2,88	81,44
AT 10	0,58	14,81	2	0,1	-100	1025,0	112,50	7,60	2,08
AT 11	0,62	27,24	1	0,05	-200	1322,0	76,10	2,79	71,58
AT 12	0,70	16,11	1	0,05	-200	342,0	27,10	1,68	92,39
AT 13	0,75	19,97	1	0,05	-200	431,0	31,55	1,58	91,83
AT 14	0,78	29,59	1	0,05	-200	790,0	49,50	1,67	89,43
AT 15	0,84	25,21	1	0,05	-200	548,7	37,43	1,48	94,18
AT 16	0,91	42,41	2	0,1	-100	725,0	82,50	1,95	90,46
AT 17	0,94	19,63	1	0,05	-200	430,3	31,52	1,61	93,39
AT 18	0,95	17,16	1	0,05	-200	414,0	30,70	1,79	95,73
AT 19	0,99	8,5	1	0,05	-200	153,7	17,68	2,08	95,06
AT 20	1,04	27,68	1	0,05	-200	1214,7	70,73	2,56	91,08
AT 21	1,10	24,14	1	0,05	-200	1253,7	72,68	3,01	97,11
AT 22	1,15	28,65	1	0,05	-200	1247,0	72,35	2,53	96,60
AT 23	1,20	19,68	1	0,05	-200	778,0	48,90	2,48	96,19
AT 24	1,22	15,17	1	0,05	-200	319,3	25,97	1,71	96,52
AT 25	1,26	33,12	1	0,05	-200	719,3	45,97	1,39	94,69
AT 26	1,29	33,42	1	0,05	-200	747,0	47,35	1,42	92,84
AT 27	1,30	33,69	1	0,05	-200	763,7	48,18	1,43	99,36
AT 28	1,36	13,58	1	0,05	-200	93,3	14,67	1,08	94,96
AT 29	1,41	20,47	1	0,05	-200	330,0	26,50	1,29	97,26
AT 30	1,45	11,11	1	0,05	-200	2,0	10,10	0,91	91,59
AT 31	1,50	7,58	1	0,05	-200	380,3	29,02	3,83	47,60
AT 32	1,52	31,67	3	0,2	-50	743,3	158,67	5,01	86,51
AT 33	1,55	29,09	2	0,1	-100	934,0	103,40	3,55	91,97
AT 34	1,57	17,86	2	0,1	-100	702,7	80,27	4,49	24,50
AT 35	1,63	35,67	1	0,05	-200	881,3	54,07	1,52	77,42
AT 36	1,71	10,17	1	0,05	-200	643,3	42,17	4,15	3,64
AT 37	1,75	32,59	2	0,1	-100	1161,7	126,17	3,87	89,49

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure Moyenne	$\kappa$	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	% $\text{CaCO}_3$
AT 38	1,78	12,97	2	0,1	-100	784,7	88,47	6,82	1,54
AT 39	1,82	16,29	1	0,05	-200	539,3	36,97	2,27	88,55
AT 40	1,87	10,5	1	0,05	-200	146,7	17,33	1,65	91,53
AT 41	1,93	12,99	1	0,05	-200	167,3	18,37	1,41	90,33
AT 42	1,96	32,07	1	0,05	-200	930,0	56,50	1,76	89,46
AT 43	2,00	27,54	1	0,05	-200	498,0	34,90	1,27	89,25
AT 44	2,06	29,88	1	0,05	-200	860,3	53,02	1,77	87,71
AT 45	2,14	27,1	2	0,1	-100	795,3	89,53	3,30	87,79
AT 46	2,21	36,15	2	0,1	-100	707,7	80,77	2,23	88,07
AT 47	2,26	15,49	1	0,05	-200	297,3	24,87	1,61	94,62
AT 48	2,32	17,4	1	0,05	-200	597,3	39,67	2,29	92,15
AT 49	2,45	19,95	2	0,1	-100	923,7	102,37	5,13	1,63
AT 50	2,50	24,05	2	0,1	-100	859,3	95,93	3,99	87,70
AT 51	2,54	6,51	1	0,05	-200	338,3	26,92	4,13	40,62
AT 52	2,58	7,60	1	0,05	-200	452,0	32,60	4,29	66,19
AT 53	2,62	24,55	2	0,1	-100	845,3	94,53	3,85	44,20
AT 54	2,70	12,00	1	0,05	-200	585,7	39,28	3,27	87,82
AT 55	2,78	7,88	1	0,05	-200	492,0	34,60	4,39	61,75
AT 56	2,83	10,69	1	0,05	-200	281,7	24,08	2,25	94,70
AT 57	2,87	18,02	1	0,05	-200	449,0	32,45	1,80	93,86
AT 58	2,91	10,63	1	0,05	-200	469,7	33,48	3,15	66,82
AT 59	2,97	15,88	1	0,05	-200	620,7	41,03	2,58	73,87
AT 60	2,98	12,59	1	0,05	-200	648,3	42,42	3,37	94,97
AT 61	3,03	26,48	2	0,1	-100	751,0	85,10	3,21	91,60
AT 62	3,08	19,73	2	0,1	-100	800,0	90,00	4,56	95,41
AT 63	3,15	12,03	1	0,05	-200	483,7	34,18	2,84	84,38
AT 64	3,25	35,03	1	0,05	-200	1209,0	70,45	2,01	81,20
AT 65	3,33	7,6	1	0,05	-200	541,0	37,05	4,88	86,93
AT 66	3,41	17,26	1	0,05	-200	702,3	45,12	2,61	89,11
AT 67	3,47	22,47	2	0,1	-100	695,3	79,53	3,54	87,97
AT 68	3,55	12,06	1	0,05	-200	907,3	55,37	4,59	83,67
AT 69	3,58	12,92	1	0,05	-200	1024,0	61,20	4,74	91,80
AT 70	3,63	17,49	1	0,05	-200	1022,7	61,13	3,50	90,14
AT 71	3,66	29,12	2	0,1	-100	848,3	94,83	3,26	86,91
AT 72	3,70	6,91	1	0,05	-200	974,7	58,73	8,50	7,06
AT 73	3,73	16,29	1	0,05	-200	869,0	53,45	3,28	77,53
AT 74	3,78	23,05	2	0,1	-100	728,7	82,87	3,60	17,45
AT 75	3,81	20,52	2	0,1	-100	993,7	109,37	5,33	84,51
AT 76	3,84	16,48	1	0,05	-200	1236,7	71,83	4,36	84,79
AT 77	3,89	9,98	1	0,05	-200	670,3	43,52	4,36	89,24
AT 78	3,94	13,61	1	0,05	-200	1153,7	67,68	4,97	88,27
AT 79	4,08	12,55	1	0,05	-200	784,3	49,22	3,92	82,95
AT 80	4,24	7,79	1	0,05	-200	435,7	31,78	4,08	75,41

**Tableau 8: Mesures des paramètres obtenus à partir de courbes d'hysteresis pour la coupe d'Aeketal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) et les valeurs de susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de susceptibilité en champ fort ( $\chi_{hf}$ : high-field mass susceptibility en  $10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de correction de pente (SC: slope correction en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{T/kg}$ ), d'aimantation à saturation ( $M_{rs}$ : saturation magnetization en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), d'aimantation rémanente ( $M_r$ : saturation remanente magnetization en  $10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), du rapport ( $M_r/M_{rs}$ ), de coercivité ( $H_c$ : coercivity), de coercivité rémanente ( $H_{cr}$ : coercivity of remanence), et du rapport ( $H_{cr}/H_c$ )

N° éch	Altitude (m)				Paramètres d'aimantation			Paramètres de coercivité		
		$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$\chi_{hf}$ ( $10^{-9}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	SC ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{T/kg}$ )	$M_{rs}$ ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r$ ( $10^{-4}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r/M_{rs}$	$H_c$ (mT)	$H_{cr}$ (mT)	$H_{cr}/H_c$
AT 03	0,31	3,19	4,52	-3,60	0,89	1,21	0,136	9,88	40,18	4,07
AT 09	0,52	2,88	5,55	-4,4	1,25	1,83	0,147	11,52	39,48	3,43
AT 13	0,75	1,58	1,80	-1,43	0,64	0,61	0,096	5,59	105,9	18,95
AT 16	0,91	1,95	-6,27	4,99	0,83	1,41	0,170	15,22	28,82	1,89
AT 20	1,04	2,56	3,95	-3,15	0,78	0,76	0,097	4,85	93,07	19,20
AT 21	1,10	3,01	-4,79	3,81	1,06	1,52	0,143	11,22	55,53	4,95
AT 27	1,30	1,43	-8,71	6,93	0,38	2,08	0,539	13,71	124,4	9,07
AT 28	1,36	1,08	-4,93	3,93	1,16	1,52	0,131	8,95	36,63	4,09
AT 34	1,57	4,49	0,44	-35,3	1,68	2,01	0,120	12,42	47,8	3,85
AT 39	1,82	2,27	7,48	-5,95	0,94	1,19	0,126	9,55	56,07	5,87
AT 43	2,00	1,77	-2,86	2,27	0,29	0,45	0,156	8,48	68,23	8,05
AT 48	2,32	2,29	1,97	-1,56	1,01	1,11	0,109	5,22	72,46	13,88
AT 49	2,45	5,13	0,59	-47,3	2,23	2,73	0,122	17,16	250,6	14,60
AT 53	2,62	3,85	0,19	-15,1	0,38	0,37	0,097	7,93	180,0	22,70
AT 57	2,87	1,80	-1,98	1,57	0,37	0,79	0,215	16,42	98,06	5,97
AT 61	3,03	3,21	-8,27	6,58	0,96	2,19	0,228	14,81	100,6	6,79
AT 64	3,25	2,01	3,56	-2,83	0,54	1,08	0,201	14,86	290,0	19,52
AT 65	3,33	4,88	6,81	-5,42	1,36	1,48	0,109	7,10	62,21	8,76
AT 72	3,70	8,50	0,62	-49,7	1,57	3,27	0,209	12,14	24,77	2,04
AT 78	3,94	4,97	7,80	-6,20	1,92	4,15	0,216	12,14	32,09	2,64

**Tableau 9: Mesures de géochimie inorganique en éléments majeurs pour la coupe d'Aeketal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en % des concentrations en éléments majeurs.

N° éch.	Altitude (m)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	K (%)	Ti (%)
AT 02	0,30	11,976	4,054	1,308	0,054	0,633	23,464	0,074	1,793	0,258
AT 11	0,62	11,017	3,181	2,106	0,108	0,458	24,336		1,544	0,180
AT 20	1,04	3,515	1,530	0,665	0,124	0,241	33,950		0,838	0,084
AT 21	1,10	2,725	0,307	0,112	0,062	0,326	36,100	0,089	0,133	
AT 23	1,20	2,262	0,503	0,196	0,170		36,307		0,257	
AT 25	1,26	1,818	0,291	0,133	0,046	0,320	37,471		0,166	
AT 27	1,30	1,505	0,429	0,077	0,039	0,205	37,086	0,037	0,216	
AT 28	1,36	2,183	0,651	0,168	0,039	0,205	36,800	0,052	0,324	0,030
AT 33	1,55	3,609	0,916	0,364	0,031	0,350	34,857	0,037	0,432	0,048
AT 38	1,78	26,662	11,278	3,561		1,689	0,536	0,356	4,707	0,582
AT 43	2,00	3,716	1,106	0,644	0,023	0,332	34,179	0,104	0,498	0,072
AT 48	2,32	2,683	0,741	0,336	0,070	0,302	35,929		0,349	0,036
AT 49	2,45	26,471	10,527	4,358	0,031	1,248	0,300	0,334	4,093	0,564
AT 53	2,62	16,164	5,335	2,148	0,093	0,712	16,879	0,163	2,183	0,240
AT 57	2,87	2,052	0,535	0,203	0,054	0,151	37,414		0,232	0,030
AT 59	2,97	7,021	2,408	1,399	0,062	0,531	28,979		1,029	0,126
AT 62	3,08	1,753	0,561	0,105	0,046	0,133	36,957		0,241	0,036
AT 63	3,15	4,768	1,561	0,930	0,077	0,241	32,643	0,045	0,681	0,084
AT 64	3,25	2,739	0,942	0,839	0,054	0,193	35,350		0,423	0,042
AT 70	3,63	3,604	0,995	0,420	0,054	0,386	34,721	0,059	0,432	0,054
AT 78	3,94	3,468	0,937	0,553	0,054	0,277	34,543		0,465	0,054

**Tableau 10: Mesures de géochimie inorganique en éléments traces pour la coupe d'Aeketal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations de certains éléments traces.

N° éch.	Altitude (m)	As (ppm)	Ba (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cs (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
AT 02	0,30	1,633	200,3	9,354	56,71	5,299	51,26		28,28	24,78	181,8	7,208	1,314	53,65	61,63	130,5
AT 11	0,62	5,089	165,8	7,254	41,36	4,519	19,87	0,8	24,92	9,54	170,3	5,372	1,114	38,25	24,23	76,93
AT 20	1,04	10,98	131,6	4,631	24,18	1,383	13,31	4,616	11,84	10,87	263,7	2,551	1,448	25,27	14,36	34,14
AT 21	1,10	2,238	33,89	1,909	5,579	0,423	7,66	1,116	10,49	5,80	363,4	0,375	1,099	18,03		6,498
AT 23	1,20	3,287	48,99	3,289	8,459	0,714	9,044	1,981	13,93	9,40	307,5	0,737	2,354	21,04	9,479	13,65
AT 25	1,26	3,046	33,08	1,68		0,444	8,803	2,35	9,124	16,53	385,9	0,496	2,056	21,47		9,346
AT 27	1,30	1,909	28,92	1,623	5,826	0,696	5,948	1,875	8,849	5,55	266,5	0,428	3,172	22,91	11,06	13,18
AT 28	1,36	2,317	54,03	1,69	7,418	0,719	5,291	1,522	11,22	4,41	278,7	0,929	1,558	39,46	8,016	14,3
AT 33	1,55	3,453	58,09	3,842	12,52	0,88	5,387	1,096	13,2	19,53	271,9	1,642	0,549	11,06	21,8	32,8
AT 38	1,78	2,632	666,4	19,56	149,6	18,26	22,03		71,03	6,63	26,97	15,13	2,354	137,1	154,1	197,7
AT 43	2,00	8,931	67,9	7,296	16,35	1,054	10,21		16,79	4,50	192,6	1,945	0,423	13,14	23,7	33,81
AT 48	2,32	4,655	51,46	3,749	11,04	0,765		2,766	13,94	5,04	228,7	1,52	0,543	10,62	23,8	25,26
AT 49	2,45	20,31	624	16,07	119,6	16,68	54,97	7,324	58,99	62,28	32,89	14,44	5,567	165,7	57,31	187,2
AT 53	2,62	8,773	389,7	9,199	55,88	5,751	26,56	2,547	36,11	28,51	362,0	9,493	2,554	73,87	33,78	87
AT 57	2,87	2,196	38,92	1,856	6,671	0,668	4,161	1,376	9,724	4,50	331,6	0,65	1,032	10,04	12,23	8,936
AT 59	2,97	7,98	153,8	8,124	30,47	3,552	42,51	3,908	34,42	26,79	459,8	3,403	2,463	48,33	47,78	46,39
AT 62	3,08	3,417	53,44	2,238	9,23	0,891	7,974	1,611	11,58	8,10	378,3	0,838	1,632	17,47	12,75	11,7
AT 63	3,15	8,661	126,5	7,755	23,6	2,339	35,23	8,502	31,96	30,30	632,4	2,386	4,539	59,23	26,42	30,53
AT 64	3,25	23,88	111,4	4,268	18,66	1,332	11,28	3,604	15,92	18,13	617,6	1,562	1,564	26,73	21,98	20,78
AT 70	3,63	5,383	80,35	4,717	17,57	1,036	5,057	1,441	14,54	8,12	324,7	1,736	0,705	17,27	30,87	31,02
AT 78	3,94	6,76	89,67	6,056	15,01	0,834	6,829	1,585	15,04	8,55	516,0	1,903	0,603	13,73	28,84	32,27

**Tableau 11: Mesures de géochimie inorganique en terres rares pour la coupe d'Aeketal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations des terres rares.

N° éch.	Altitude (m)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
AT 02	0,30	23,02	43,27	5,498	21,68	4,21	0,761	3,716	0,559	3,284	0,638	1,829	0,273	1,831	0,283
AT 11	0,62	20,47	34,46	4,783	18,35	3,578	0,753	3,182	0,516	3,021	0,611	1,749	0,262	1,76	0,267
AT 20	1,04	7,922	13,63	1,847	7,401	1,545	0,432	1,471	0,23	1,355	0,277	0,789	0,118	0,815	0,129
AT 21	1,10	4,519	6,426	0,884	3,387	0,72	0,259	0,774	0,123	0,776	0,164	0,465	0,07	0,464	0,071
AT 23	1,20	5,305	7,608	1,094	4,392	0,893	0,254	0,947	0,147	0,868	0,176	0,492	0,073	0,463	0,071
AT 25	1,26	7,48	10,98	1,571	6,137	1,361	0,379	1,392	0,224	1,315	0,261	0,717	0,099	0,621	0,096
AT 27	1,30	8,638	12,12	1,698	6,75	1,465	0,354	1,518	0,253	1,512	0,306	0,845	0,122	0,779	0,12
AT 28	1,36	10,76	12,64	1,912	7,456	1,55	0,423	1,632	0,265	1,638	0,346	1,001	0,154	1,078	0,17
AT 33	1,55	30,67	22,76	6,186	22,78	4,513	0,566	3,86	0,645	3,829	0,748	2,106	0,309	2,002	0,305
AT 38	1,78	39,35	62,66	7,576	24,49	3,522	0,562	2,529	0,411	2,617	0,577	1,907	0,321	2,356	0,384
AT 43	2,00	10,68	15,42	2,486	10,26	1,939	0,422	1,755	0,269	1,595	0,324	0,927	0,131	0,866	0,135
AT 48	2,32	7,976	13,26	1,76	7,233	1,447	0,404	1,447	0,215	1,304	0,261	0,741	0,105	0,701	0,108
AT 49	2,45	45,11	86,46	10,81	40,10	7,500	1,192	5,908	0,931	5,458	1,059	3,098	0,484	3,303	0,508
AT 53	2,62	22,77	45,16	5,835	21,83	4,395	1,600	4,046	0,681	4,147	0,787	2,227	0,325	2,119	0,305
AT 57	2,87	5,779	8,831	1,141	4,381	0,884	0,241	0,865	0,141	0,869	0,181	0,54	0,082	0,552	0,086
AT 59	2,97	14,92	27,71	3,643	14,72	3,127	0,696	2,929	0,454	2,684	0,535	1,491	0,216	1,404	0,21
AT 62	3,08	6,793	10,8	1,419	5,545	1,106	0,281	1,078	0,165	0,987	0,199	0,557	0,079	0,508	0,074
AT 63	3,15	23,75	39,57	5,287	21,53	4,409	1,045	4,604	0,696	4,106	0,824	2,314	0,32	2,011	0,298
AT 64	3,25	9,466	13,66	1,906	7,478	1,463	0,386	1,444	0,226	1,378	0,284	0,828	0,13	0,863	0,133
AT 70	3,63	8,49	11,75	1,897	7,428	1,431	0,352	1,344	0,202	1,234	0,246	0,704	0,102	0,689	0,104
AT 78	3,94	11,34	14,03	2,554	10,3	2,013	0,441	1,855	0,281	1,691	0,34	0,949	0,134	0,88	0,139



**Tableau 12: Minéralogie des argiles pour la coupe d'Aeketal**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le pourcentage des principaux minéraux argileux, illite, chlorite, kaolinite, smectite, et minéraux interstratifiés (IS) et la valeur de l'indice de cristallinité de l'illite standardisée.

N° éch.	Altitude (m)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (%)	Smectite (%)	IS (%)	CIS
AT 03	0,31	64,41	34,72	0,81	0,00	0,06	0,213
AT 07	0,43	77,53	21,80	0,00	0,00	0,67	0,313
AT 09	0,52	79,49	19,05	0,00	0,00	1,46	0,220
AT 13	0,75	86,63	12,12	0,27	0,32	0,66	0,183
AT 15	0,84	86,82	13,18	0,00	0,00	0,00	0,269
AT 16	0,91	85,45	12,98	0,26	0,00	1,31	0,230
AT 17	0,94	77,32	20,55	0,00	1,73	0,40	0,336
AT 25	1,26	94,39	5,61	0,00	0,00	0,00	0,369
AT 27	1,30	92,95	7,05	0,00	0,00	0,00	0,387
AT 28	1,36	80,78	17,10	0,38	0,91	0,83	0,323
AT 34	1,57	75,51	24,22	0,00	0,00	0,26	0,294
AT 35	1,63	72,61	26,42	0,00	0,97	0,00	0,282
AT 42	1,96	68,30	30,48	0,17	0,81	0,24	0,249
AT 43	2,00	81,65	13,97	2,06	1,81	0,25	0,214
AT 48	2,32	69,91	29,56	0,00	0,54	0,00	0,199
AT 49	2,45	82,56	16,75	0,00	0,69	0,54	0,315
AT 50	2,50	64,08	13,00	0,00	0,54	0,00	0,261
AT 53	2,62	80,75	18,39	0,00	0,37	0,49	0,419
AT 57	2,87	90,46	8,75	0,00	0,00	0,79	0,327
AT 61	3,03	86,13	12,76	0,07	0,00	1,04	0,207
AT 64	3,25	68,72	30,06	0,51	0,56	0,15	0,334
AT 70	3,63	60,65	37,86	0,79	0,66	0,05	0,265
AT 72	3,70	71,14	28,86	0,00	0,00	0,00	0,390
AT 78	3,94	70,92	29,08	0,00	0,00	0,00	0,276

**Tableau 13: Mesures de susceptibilité magnétique et teneur en CaCO<sub>3</sub> pour la coupe d'Hühnertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le poids (en grammes), le calibre (Cal) utilisé pour les différentes mesures par le Kappa-bridge, le coefficient de correction (Coeff), la valeur de la mesure à vide du porte-échantillon, la valeur moyenne, obtenue après 3 mesures réalisées sur l'échantillon, la valeur de la susceptibilité volumique ( $\kappa$ ), la valeur de la susceptibilité magnétique massique ou susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) ainsi que la teneur en CaCO<sub>3</sub>.

Les bandes en grisé correspondent aux horizons Kellwasser.

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure Moyenne	$\kappa$	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	% CaCO <sub>3</sub>
HT 01	0,015	9,33	1	0,05	-200	791,3	49,57	5,31	2,75
HT 02	0,05	12,44	1	0,05	-200	1266,3	73,32	5,89	2,69
HT 03	0,08	12,42	1	0,05	-200	1342,3	77,12	6,21	1,81
HT 04	0,11	8,46	1	0,05	-200	865,3	53,27	6,30	2,27
HT 05	0,13	7,14	1	0,05	-200	766,0	48,30	6,76	2,68
HT 06	0,17	15,77	2	0,1	-100	810,0	91,00	5,77	22,16
HT 07	0,27	15,75	1	0,05	-200	1220,0	71,00	4,51	84,38
HT 08	0,33	33,61	3	0,2	-50	859,0	181,80	5,41	75,08
HT 09	0,37	38,71	3	0,2	-50	1131,3	236,27	6,10	88,07
HT 10a	0,41	25,33	2	0,1	-100	1195,0	129,50	5,11	61,77
HT 10b	0,43	17,23	2	0,1	-100	878,0	97,80	5,68	61,77
HT 11	0,50	29,37	2	0,1	-100	1035,0	113,50	3,86	74,66
HT 12	0,54	14,0	1	0,05	-200	906,7	55,33	3,95	78,33
HT 13	0,58	20,64	2	0,1	-100	1329,0	142,90	6,92	2,31
HT 14	0,62	8,78	1	0,05	-200	412,7	30,63	3,49	28,17
HT 15	0,66	15,26	2	0,1	-100	735,0	83,50	5,47	26,09
HT 16	0,69	22,14	1	0,05	-200	1315,7	75,78	3,42	25,32
HT 17	0,75	23,3	2	0,1	-100	878,3	97,83	4,20	84,45
HT 18	0,81	24,27	2	0,1	-100	752,0	85,20	3,51	37,97
HT 19	0,85	8,32	1	0,05	-200	524,3	36,22	4,35	9,87
HT 20	0,91	26,1	2	0,1	-100	969,3	106,93	4,10	75,83
HT 21	0,96	29,37	2	0,1	-100	1260,0	136,00	4,63	66,89
HT 22	1,02	34,96	3	0,2	-50	692,3	148,47	4,25	84,01
HT 23	1,08	12,81	1	0,05	-200	737,7	46,88	3,66	92,26
HT 24	1,13	9,99	1	0,05	-200	549,0	37,45	3,75	92,73
HT 25	1,18	28,83	2	0,1	-100	709,7	80,97	2,81	89,07
HT 26	1,26	33,48	1	0,05	-200	871,0	53,55	1,60	98,55
HT 27	1,37	24,06	1	0,05	-200	967,3	58,37	2,43	95,51
HT 28	1,43	13,47	2	0,1	-100	717,3	81,73	6,07	5,62
HT 29	1,49	30,21	1	0,05	-200	1040,0	62,00	2,05	96,02
HT 30	1,56	31,33	1	0,05	-200	1121,7	66,08	2,11	93,59
HT 31	1,58	15,95	2	0,1	-100	991,0	109,10	6,84	17,85
HT 32	1,69	30,88	2	0,1	-100	1252,0	135,20	4,38	99,98
HT 33	1,74	24,74	1	0,05	-200	1110,0	65,50	2,65	84,88
HT 34	1,77	21,56	1	0,05	-200	1309,3	75,47	3,50	92,82
HT 35	1,81	26,36	1	0,05	-200	1230,0	71,50	2,71	90,18
HT 36a	1,87	21,70	1	0,05	-200	1281,0	74,05	3,41	83,76

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure Moyenne	κ	$\chi_{lf}$ (10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> /kg)	% CaCO <sub>3</sub>
HT 36b	1,92	20,14	1	0,05	-200	1085,3	64,27	3,19	88,03
HT 37a	2,01	21,24	1	0,05	-200	1263,0	73,15	3,44	84,50
HT 37b	2,05	31,76	2	0,1	-100	1224,0	132,40	4,17	86,49
HT 38	2,09	16,76	1	0,05	-200	621,3	41,07	2,45	96,43
HT 39a	2,11	8,21	1	0,05	-200	156,7	17,83	2,17	97,24
HT 39b	2,14	12,51	1	0,05	-200	419,0	30,95	2,47	93,82
HT 39c	2,16	15,66	1	0,05	-200	368,7	28,43	1,82	97,39
HT 40	2,21	15,25	1	0,05	-200	592,3	39,62	2,60	93,05
HT 41	2,27	17,40	1	0,05	-200	724,3	46,22	2,66	88,03
HT 42	2,31	13,18	1	0,05	-200	1391,3	79,57	6,04	29,51
HT 43	2,35	17,07	1	0,05	-200	629,7	41,48	2,43	89,64
HT 44	2,41	15,49	1	0,05	-200	920,3	56,02	3,62	95,35
HT 45	2,49	25,57	1	0,05	-200	1233,0	71,65	2,80	66,67
HT 46	2,59	11,96	1	0,05	-200	868,0	53,40	4,46	89,69
HT 47	2,66	13,06	1	0,05	-200	684,3	44,22	3,39	83,52
HT 48	2,75	33,51	2	0,1	-100	1284,0	138,40	4,13	83,97
HT 49	2,90	5,87	1	0,05	-200	190,3	19,52	3,32	85,61

**Tableau 14: Mesures des paramètres obtenus à partir de courbes d'hysteresis pour la coupe d'Hühnertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) et les valeurs de susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de susceptibilité en champ fort ( $\chi_{hf}$ : high-field mass susceptibility en  $10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de correction de pente (SC: slope correction en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{T/kg}$ ), d'aimantation à saturation ( $M_{rs}$ : saturation magnetization en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), d'aimantation rémanente ( $M_r$ : saturation remanente magnetization en  $10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), du rapport ( $M_r/M_{rs}$ ), de coercivité ( $H_c$ : coercivity), de coercivité rémanente ( $H_{cr}$ : coercivity of remanence), et du rapport ( $H_{cr}/H_c$ )

N° éch	Altitude (m)	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$\chi_{hf}$ ( $10^{-9}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	SC ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{T/kg}$ )	Paramètres d'aimantation			Paramètres de coercivité		
					$M_{rs}$ ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r$ ( $10^{-4}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r/M_{rs}$	$H_c$ (mT)	$H_{cr}$ (mT)	$H_{cr}/H_c$
HT 01	0,015	5,31	33,8	-26,9	0,57	0,56	0,098	10,16	228,2	22,46
HT 05	0,13	6,76	65,0	-51,7	1,85	3,37	0,182	33,30	322,7	9,69
HT 09	0,37	6,10	11,6	-9,20	1,90	2,67	0,141	6,58	65,92	10,02
HT 11	0,50	3,86	19,5	-15,5	1,13	1,73	0,154	10,23	62,86	6,14
HT 13	0,58	6,92	64,6	-51,4	1,64	1,41	0,086	8,76	61,45	7,02
HT 17	0,75	4,20	1,23	-0,98	0,82	1,06	0,130	5,95	68,61	11,52
HT 21	0,96	4,63	5,44	-4,33	1,51	1,91	0,127	7,60	54,03	7,11
HT 24	1,13	3,75	2,22	-1,77	0,82	1,39	0,170	8,00	122,2	15,28
HT 25	1,18	2,81	-5,91	4,70	1,03	1,97	0,190	11,56	89,0	7,70
HT 26	1,26	1,60	-5,82	4,63	0,33	1,23	0,367	13,07	68,51	5,24
HT 29	1,49	2,05	-5,51	4,39	0,60	1,34	0,223	7,57	65,76	8,69
HT 31	1,58	6,84	45,5	-36,2	0,94	1,25	0,133	8,45	67,33	7,97
HT 32	1,69	4,38	1,31	-1,04	1,77	2,28	0,129	7,86	58,03	7,39
HT 35	1,81	2,71	-1,05	0,84	1,05	1,56	0,148	7,06	76,99	10,90
HT 37b	2,05	4,17	9,73	-7,74	1,90	2,40	0,126	8,30	48,99	5,91
HT 38	2,09	2,45	-4,05	3,22	0,86	1,30	0,150	8,79	61,87	7,04
HT 39c	2,16	1,82	-1,63	1,30	1,28	2,00	0,156	8,46	33,43	3,95
HT 40	2,21	2,60	-2,09	1,66	1,46	1,18	0,081	4,63	70,14	15,16
HT 42	2,31	6,04	27,4	-21,8	0,40	0,46	0,115	4,65	323,5	69,60
HT 44	2,41	3,62	0,47	-0,37	0,46	0,46	0,465	7,88	103,9	13,19
HT 48	2,75	4,13	9,92	-7,90	1,37	1,77	0,129	7,15	58,36	8,16

**Tableau 15: Mesures de géochimie inorganique en éléments majeurs pour la coupe d'Hühnertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en % des concentrations en éléments majeurs.

N° éch.	Altitude (m)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	K (%)	Ti (%)
HT 13	0,58	26,26	10,75	3,44	0,08	1,10	1,09	0,30	4,95	0,65
HT 17	0,75	4,89	1,26	0,77	0,08	0,41	33,14	0,12	0,53	0,08
HT 21	0,96	10,02	2,93	1,57	0,13	0,54	25,65	0,17	1,35	0,19
HT 24	1,13	2,46	1,02	0,61	0,13	0,40	35,70		0,50	0,06
HT 25	1,18	2,20	0,71	0,63	0,13	0,53	35,48		0,32	0,04
HT 29	1,49	2,44	0,54	0,44	0,11	0,42	36,52	0,06	0,22	0,03
HT 31	1,58	21,85	7,97	2,79	0,05	1,37	9,34	0,21	3,59	0,46
HT 32	1,69	6,53	1,55	0,87	0,08	0,71	30,37	0,14	0,68	0,12
HT 35	1,81	5,24	1,29	0,75	0,07	0,36	32,54	0,06	0,59	0,09
HT 37b	2,05	5,30	1,35	0,98	0,10	0,42	32,20		0,57	0,09
HT 38	2,09	1,81	0,71	0,83	0,11	0,39	36,08		0,36	0,04
HT 39c	2,16	1,50	0,56	0,76	0,09	0,39	35,90		0,28	0,03
HT 40	2,21	2,49	0,81	0,56	0,14	0,31	35,93		0,40	0,04
HT 44	2,41	3,87	1,31	0,73	0,08	0,49	33,86		0,60	0,07
HT 48	2,75	5,33	1,12	0,95	0,10	0,46	32,72		0,54	0,08

**Tableau 16: Mesures de géochimie inorganique en éléments traces pour la coupe d'Hühnertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations de certains éléments traces.

N° éch.	Altitude (m)	As (ppm)	Ba (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cs (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
HT 13	0,58	8,794	534,7	24,40	172,7	14,45	52,76		79,56	10,15	31,58	16,53	2,632	141,6	145,0	290,9
HT 17	0,75	5,232	61,07	22,48	15,84	1,094	19,68		19,40	7,248	226,2	2,317	0,377	18,11	93,74	47,62
HT 21	0,96	8,614	175,2	10,42	40,98	2,254	9,810	1,869	25,17	8,191	250,2	5,292	1,722	35,52	89,36	117,5
HT 24	1,13	6,129	63,06	3,729	12,92	0,875	10,67	3,129	11,71	5,920	233,1	1,615	0,981	13,29	56,69	27,76
HT 25	1,18	8,614	38,66	2,609	8,488	0,877	7,738	1,962	12,71	5,198	227,5	1,018	1,339	24,01	33,29	15,11
HT 29	1,49	6,884	32,67	2,025	6,850	0,430	5,459	1,945	9,924	4,688	227,3	0,906	1,444	22,23	22,26	17,93
HT 31	1,58	5,853	533,5	14,78	129,6	10,420	96,03	2,180	68,05	12,23	103,5	12,17	5,563	176,2	168,9	190,1
HT 32	1,69	3,727	115,0	3,237	27,53	1,458	15,06		15,22	5,421	247,1	3,514	1,458	21,50	46,71	74,48
HT 35	1,81	1,643	83,02	2,584	19,27	1,115	5,721		12,32	5,887	207,2	2,439	0,450	12,89	38,06	49,42
HT37b	2,05	4,891	73,40	3,623	18,75	1,102	5,443	2,494	15,96	4,113	155,0	2,201	0,849	15,83	44,29	45,72
HT 38	2,09	6,343	78,68	4,744	8,511	0,828	9,606	0,670	13,59	7,718	243,9	0,941	2,049	14,76	204,9	13,79
HT39c	2,16	7,303	49,14	4,411	7,860	0,565	7,859		12,83	7,040	246,2	0,812	1,469	11,78	135,6	11,45
HT 40	2,21	2,914	59,36	2,225	10,75	0,647	5,442		11,64	3,286	201,7	1,103	0,928	11,39	83,65	15,62
HT 44	2,41	1,461	74,77	2,863	17,22	1,350	8,134		12,87	5,096	206,8	1,754	0,998	17,73	73,45	26,61
HT 48	2,75	5,538	65,33	3,248	14,62	0,836			10,71	4,394	233,6	2,038	0,306	11,16	59,38	39,15

**Tableau 17: Mesures de géochimie inorganique en terres rares pour la coupe d'Hühnertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations des terres rares.

N° éch.	Altitude (m)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
HT 13	0,58	49,11	101,1	11,40	42,74	7,716	1,343	6,479	0,956	5,423	1,059	3,113	0,460	3,157	0,506
HT 17	0,75	12,40	23,48	2,940	11,62	2,450	0,540	2,308	0,366	2,064	0,413	1,158	0,165	1,113	0,171
HT 21	0,96	21,60	38,24	4,969	18,92	3,686	0,683	3,365	0,517	3,025	0,598	1,753	0,254	1,685	0,271
HT 24	1,13	7,225	10,330	1,656	6,777	1,422	0,337	1,393	0,216	1,285	0,262	0,759	0,109	0,706	0,115
HT 25	1,18	5,863	9,419	1,284	5,036	1,033	0,241	0,998	0,157	0,947	0,193	0,563	0,080	0,556	0,088
HT 29	1,49	9,360	11,37	2,096	8,651	1,799	0,424	1,854	0,283	1,653	0,328	0,922	0,128	0,821	0,125
HT 31	1,58	37,55	53,74	9,060	36,22	7,548	1,509	6,952	1,054	6,181	1,219	3,524	0,524	3,610	0,582
HT 32	1,69	20,95	25,73	5,001	21,12	4,367	0,953	4,224	0,634	3,728	0,733	2,030	0,278	1,830	0,281
HT 35	1,81	13,21	20,32	3,022	12,08	2,455	0,559	2,429	0,373	2,249	0,463	1,341	0,191	1,280	0,200
HT 37b	2,05	8,961	15,85	2,002	8,026	1,636	0,384	1,638	0,251	1,485	0,303	0,877	0,124	0,812	0,132
HT 38	2,09	8,048	14,27	2,004	8,353	1,686	0,382	1,603	0,225	1,285	0,251	0,662	0,089	0,548	0,080
HT 39c	2,16	5,631	8,710	1,164	4,606	0,906	0,200	0,862	0,130	0,784	0,156	0,441	0,063	0,408	0,061
HT 40	2,21	5,680	9,080	1,357	5,382	1,081	0,266	1,002	0,149	0,892	0,176	0,505	0,074	0,464	0,072
HT 44	2,41	8,277	13,16	1,802	6,746	1,317	0,304	1,207	0,195	1,200	0,249	0,763	0,119	0,819	0,126
HT 48	2,75	12,12	18,41	2,934	11,92	2,495	0,589	2,394	0,369	2,140	0,434	1,204	0,175	1,127	0,171

**Tableau 18: Minéralogie des argiles pour la coupe d'Hühnertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le pourcentage des principaux minéraux argileux, illite, chlorite, kaolinite, smectite, et minéraux interstratifiés (IS) et la valeur de l'indice de cristallinité de l'illite standardisée.

N° éch.	Altitude (m)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (%)	Smectite (%)	IS (%)	CIS
HT 01	0,015	93,6	4,1	0,3	0,0	2,0	0,418
HT 09	0,37	49,0	49,4	0,0	1,4	0,1	0,243
HT 10	0,41	69,4	23,4	5,5	0,9	0,9	0,336
HT 13	0,58	84,0	13,2	0,0	2,4	0,4	0,313
HT 15	0,66	70,8	28,4	0,0	0,7	0,1	0,375
HT 17	0,75	76,8	19,0	3,3	0,2	0,7	0,255
HT 20	0,91	86,0	13,2	0,0	0,2	0,6	0,300
HT 21	0,96	85,5	12,3	2,2	0,0	0,0	0,234
HT 24	1,13	83,7	15,2	0,0	1,1	0,0	0,242
HT 25	1,18	90,9	7,6	0,3	0,0	1,1	0,327
HT 28	1,43	78,0	22,0	0,0	0,0	0,0	0,191
HT 29	1,49	88,9	7,0	3,6	0,0	0,5	0,329
HT 30	1,56	90,8	7,7	0,0	1,2	0,3	0,309
HT 31	1,58	79,7	20,3	0,0	0,0	0,0	0,321
HT 32	1,69	85,2	14,8	0,0	0,0	0,0	0,218
HT 35	1,81	87,9	10,2	0,0	1,1	0,7	0,315
HT 37b	2,05	78,0	14,1	5,9	0,7	1,3	0,294
HT 38	2,09	95,4	3,2	0,0	0,0	1,4	0,336
HT 39c	2,16	90,1	1,2	3,0	3,1	2,5	0,309
HT 42	2,31	83,3	15,1	0,0	1,2	0,3	0,309
HT 44	2,41	77,3	22,4	0,0	0,0	0,4	0,352
HT 47	2,66	89,5	9,6	0,0	0,7	0,3	0,383
HT 48	2,75	89,5	10,0	0,0	0,0	0,5	0,269



**Tableau 19: Mesures de susceptibilité magnétique et teneur en  $\text{CaCO}_3$  pour la coupe de Kellwassertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le poids (en grammes), le calibre (Cal) utilisé pour les différentes mesures par le Kappa-bridge, le coefficient de correction (Coeff), la valeur de la mesure à vide du porte-échantillon, la valeur moyenne, obtenue après 3 mesures réalisées sur l'échantillon, la valeur de la susceptibilité volumique ( $\kappa$ ), la valeur de la susceptibilité magnétique massique ou susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) ainsi que la teneur en  $\text{CaCO}_3$ .

Les bandes en grisé correspondent aux horizons Kellwasser.

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure Moyenne	$\kappa$	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	% $\text{CaCO}_3$
KT 01	0,13	16,05	2	0,1	-100	730,7	83,07	5,18	81,63
KT 02	0,27	12,92	1	0,05	-200	697,3	44,87	3,47	86,13
KT 03	0,29	9,71	1	0,05	-200	1096,0	64,80	6,67	30,55
KT 05	0,36	12,41	1	0,05	-200	501,7	35,08	2,83	81,66
KT 06	0,41	25,95	2	0,1	-100	1253,7	135,37	5,22	47,75
KT 07	0,44	21,78	1	0,05	-200	1076,0	63,80	2,93	59,97
KT 08	0,48	12,4	1	0,05	-200	1328,0	76,40	6,16	25,05
KT 09	0,52	13,08	1	0,05	-200	1027,3	61,37	4,69	34,77
KT 10	0,56	11,13	1	0,05	-200	219,3	20,97	1,88	90,18
KT 11	0,62	4,94	1	0,05	-200	574,7	38,73	7,84	8,45
KT 12	0,63	30,74	1	0,05	-200	1159,7	67,98	2,21	91,84
KT 13	0,66	15,49	1	0,05	-200	935,0	56,75	3,66	80,46
KT 14	0,68	14,96	1	0,05	-200	490,3	34,52	2,31	90,43
KT 15	0,73	26,88	2	0,1	-100	717,3	81,73	3,04	89,24
KT 16	0,79	10,62	1	0,05	-200	640,7	42,03	3,96	88,26
KT 17	0,82	16,66	1	0,05	-200	1069,7	63,48	3,81	86,35
KT 18	0,84	20,26	1	0,05	-200	1029,7	61,48	3,03	83,48
KT 20	0,88	8,07	1	0,05	-200	1042,3	62,12	7,70	11,92
KT 21	0,92	33,06	2	0,1	-100	567,7	66,77	2,02	99,00
KT 22	0,98	27,16	1	0,05	-200	960,3	58,02	2,14	84,97
KT 23	1,03	28,64	1	0,05	-200	1204,3	70,22	2,45	92,57
KT 24	1,09	17,03	1	0,05	-200	372,7	28,63	1,68	92,69
KT 25	1,13	9,46	1	0,05	-200	339,3	26,97	2,85	73,06
KT 26	1,18	26,04	2	0,1	-100	823,3	92,33	3,55	88,39
KT 27	1,23	28,77	2	0,1	-100	856,7	95,67	3,33	77,01
KT 28	1,30	21,48	1	0,05	-200	1230,0	71,50	3,33	89,57
KT 29	1,34	14,58	2	0,1	-100	874,7	97,47	6,68	35,56
KT 30	1,40	21,11	2	0,1	-100	851,0	95,10	4,50	84,90
KT 31	1,46	18,75	2	0,1	-100	992,0	109,20	5,82	2,93
KT 32	1,50	13,25	1	0,05	-200	992,0	59,60	4,50	86,52
KT 33	1,55	17,8	2	0,1	-100	971,7	107,17	6,02	29,73
KT 34	1,57	21,51	3	0,2	-50	1000,7	210,13	9,77	15,76
KT 35	1,61	10,2	1	0,05	-200	512,0	35,60	3,49	80,56
KT 36	1,64	19,51	2	0,1	-100	679,7	77,97	4,00	55,96
KT 37	1,66	13,23	3	0,2	-50	800,7	170,13	12,9	3,60
KT 38	1,71	20,38	1	0,05	-200	1371,0	78,55	3,85	76,15
KT 39	1,77	14,38	1	0,05	-200	1008,3	60,42	4,20	73,99

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure Moyenne	$\kappa$	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	% $\text{CaCO}_3$
KT 40	1,83	16,68	1	0,05	-200	864,7	53,23	3,19	76,93
KT 41	1,87	9,59	1	0,05	-200	562,3	38,12	3,97	76,81
KT 42	1,91	17,21	3	0,2	-50	718,0	153,60	8,93	19,93
KT 43	1,94	22,71	2	0,1	-100	1120,0	122,00	5,37	79,07
KT 44	1,99	30,31	2	0,1	-100	748,7	84,87	2,80	83,01
KT 45a	2,04	21,38	2	0,1	-100	747,3	84,73	3,96	74,18
KT 45b	2,06	12,5	1	0,05	-200	550,7	37,53	3,00	84,85
KT 46	2,12	23,96	2	0,1	-100	1024,0	112,40	4,69	88,77
KT 47	2,18	19,25	1	0,05	-200	828,3	51,42	2,67	44,61
KT 48a	2,24	27,52	2	0,1	-100	718,7	81,87	2,97	80,95
KT 48b	2,27	7,85	1	0,05	-200	131,3	16,57	2,11	78,89
KT 48c	2,29	28,63	2	0,1	-100	786,0	88,60	3,09	73,48
KT 49	2,40	38,13	2	0,1	-100	957,0	105,70	2,77	70,56
KT 50	2,46	21,01	3	0,2	-50	989,3	207,87	9,89	13,05
KT 51	2,48	16,35	3	0,2	-50	730,7	156,13	9,55	21,64
KT 52	2,5	18,64	3	0,2	-50	712,3	152,47	8,18	32,21
KT 53	2,51	20,15	3	0,2	-50	989,0	207,80	10,3	16,64
KT 54	2,54	18,63	2	0,1	-100	976,3	107,63	5,78	45,65
KT 55	2,59	14,05	2	0,1	-100	817,3	91,73	6,53	30,45
KT 56	2,64	14,54	2	0,1	-100	1265,3	136,53	9,39	14,23
KT 57	2,72	17,97	2	0,1	-100	1285,3	138,53	7,71	22,33
KT 58	2,75	17,24	1	0,05	-200	1030,0	61,50	3,57	59,41
KT 59	2,77	14,87	2	0,1	-100	1093,7	119,37	8,03	78,02
KT 60	2,84	28,2	2	0,1	-100	678,0	77,80	2,76	51,67
KT 61	2,88	9,53	1	0,05	-200	906,0	55,30	5,80	30,07
KT 62	2,91	7,10	1	0,05	-200	602,0	40,10	5,65	26,53
KT 63	2,94	21,97	1	0,05	-200	1311,0	75,55	3,44	47,60
KT 64	2,98	11,24	1	0,05	-200	366,0	28,30	2,52	15,80
KT 65	3,05	13,22	1	0,05	-200	457,0	32,85	2,48	75,63
KT 66	3,11	13,04	1	0,05	-200	590,0	39,50	3,03	53,79
KT 67	3,15	25,96	2	0,1	-100	719,3	81,93	3,16	60,58
KT 68	3,21	33,11	2	0,1	-100	1294,0	139,40	4,21	68,78
KT 69	3,27	7,60	1	0,05	-200	397,3	29,87	3,93	45,13
KT 70	3,30	14,97	2	0,1	-100	688,7	78,87	5,27	24,13
KT 71	3,36	22,51	1	0,05	-200	1095,3	64,77	2,88	47,84
KT 72	3,42	9,28	1	0,05	-200	345,3	27,27	2,94	44,31
KT 73	3,49	14,78	1	0,05	-200	946,7	57,33	3,88	78,90
KT 74	3,54	19,01	1	0,05	-200	1100,0	65,00	3,42	56,24
KT 75	3,57	12,41	1	0,05	-200	1309,0	75,45	6,08	40,58
KT 76	3,64	13,83	1	0,05	-200	656,0	42,80	3,09	79,11
KT 77	3,68	7,78	1	0,05	-200	336,7	26,83	3,45	69,60
KT 78	3,73	7,36	1	0,05	-200	945,0	57,25	7,78	1,19
KT 79	3,78	11,58	1	0,05	-200	1308,0	75,40	6,51	0,82
KT 80	3,83	8,01	1	0,05	-200	1241,0	72,05	9,00	7,16
KT 81	3,89	10,93	2	0,1	-100	929,0	102,90	9,41	1,29
KT 82	3,96	30,55	2	0,1	-100	726,7	82,67	2,71	76,92
KT 83	4,02	17,49	1	0,05	-200	559,3	37,97	2,17	79,46

**Tableau 20: Mesures des paramètres obtenus à partir de courbes d'hysteresis pour la coupe de Kellwassertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) et les valeurs de susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de susceptibilité en champ fort ( $\chi_{hf}$ : high-field mass susceptibility en  $10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de correction de pente (SC: slope correction en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{T/kg}$ ), d'aimantation à saturation ( $M_{rs}$ : saturation magnetization en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), d'aimantation rémanente ( $M_r$ : saturation remanente magnetization en  $10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), du rapport ( $M_r/M_{rs}$ ), de coercivité ( $H_c$ : coercivity), de coercivité rémanente ( $H_{cr}$ : coercivity of remanence), et du rapport ( $H_{cr}/H_c$ )

N° éch	Altitude (m)	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$\chi_{hf}$ ( $10^{-9}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	SC ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{T/kg}$ )	Paramètres d'aimantation			Paramètres de coercivité		
					$M_{rs}$ ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r$ ( $10^{-4}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r/M_{rs}$	$H_c$ (mT)	$H_{cr}$ (mT)	$H_{cr}/H_c$
KT 02	0,27	3,47	7,02	-5,59	1,15	1,51	0,131	6,38	56,94	8,92
KT 03	0,29	6,67	50,1	-39,9	1,38	1,73	0,125	11,60	127,2	10,97
KT 07	0,44	2,93	59,8	-47,6	1,40	1,96	0,140	15,68	251,5	16,04
KT 11	0,62	7,84	84,7	-67,4	3,91	5,60	0,143	30,72	335,9	10,93
KT 13	0,66	3,66	2,00	-1,59	1,96	2,85	0,145	9,69	50,39	5,20
KT 18	0,84	3,03	1,68	-1,34	1,06	1,28	0,120	7,16	64,12	8,95
KT 20	0,88	7,70	71,1	-56,6	1,86	2,30	0,124	15,97	243,7	15,26
KT 22	0,98	2,14	8,43	-6,71	1,59	3,37	0,212	22,35	140,3	6,28
KT 25	1,13	2,85	65,3	-52,0	1,95	2,14	0,109	11,65	77,81	6,68
KT 26	1,18	3,55	3,35	-2,67	0,99	1,05	0,106	2,79	72,96	26,20
KT 32	1,50	4,50	6,27	-4,99	2,49	3,30	0,132	9,31	40,24	4,32
KT 37	1,66	12,9	120	-95,5	2,37	2,05	0,086	7,21	98,41	13,65
KT 42	1,91	8,93	10,0	-79,9	2,24	2,52	0,113	8,37	51,21	6,12
KT 46	2,12	4,69	13,6	-10,9	1,00	1,20	0,120	9,00	51,85	5,76
KT 49	2,40	2,77	8,10	-6,45	0,80	1,07	0,135	10,28	62,82	6,11
KT 53	2,51	10,3	69,2	-55,1	1,65	2,41	0,146	9,84	49,38	5,02
KT 57	2,72	7,71	66,4	-52,8	1,43	1,52	0,106	9,29	85,31	9,18
KT 61	2,88	5,80	58,1	-46,2	1,32	1,56	0,118	8,41	69,52	8,27
KT 65	3,05	2,48	14,3	-11,4	0,80	1,07	0,139	8,40	59,73	7,11
KT 70	3,30	5,27	43,9	-34,9	1,13	1,44	0,128	9,94	104,4	10,51
KT 75	3,57	6,08	52,1	-41,4	1,32	1,23	0,094	8,17	86,02	10,53
KT 80	3,83	9,00	68,3	-54,4	1,48	1,76	0,119	8,46	72,20	8,53

**Tableau 21: Mesures de géochimie inorganique en éléments majeurs pour la coupe de Kellwassertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en % des concentrations en éléments majeurs.

N° éch.	Altitude (m)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	K (%)	Ti (%)
KT 01	0,13	6,941	2,014	1,140	0,079	0,646	30,41	0,269	0,658	0,138
KT 02	0,27	4,794	1,124	2,046	0,116	0,596	32,285	0,293	0,294	0,064
KT 03	0,29	18,19	7,344	3,965	0,109	1,163	11,46	0,455	2,813	0,356
KT 06	0,41	11,71	4,218	2,974	0,120	1,159	20,77	0,266	1,579	0,242
KT 09	0,52	19,95	5,712	4,552	0,106	0,926	8,638	0,585	2,013	0,312
KT 11	0,62	21,89	8,484	5,576	0,085	1,379	4,654	0,588	3,193	0,456
KT 13	0,66	4,415	1,479	0,655	0,030	0,622	32,91	0,191	0,474	0,079
KT 15	0,73	4,381	1,396	1,011	0,084	0,463	32,95	0,223	0,415	0,077
KT 18	0,84	4,742	1,218	0,753	0,104	0,435	32,80	0,322	0,305	0,082
KT 20	0,88	25,74	9,512	4,935	0,063	1,440	1,568	0,749	3,374	0,567
KT 22	0,98	2,127	0,560	0,337	0,064	0,434	36,07	0,089	0,145	0,029
KT 25	1,13	7,324	2,476	2,198	0,056	0,561	27,02	0,161	0,858	0,143
KT 26	1,18	3,336	1,073	0,534	0,049	0,608	34,47	0,126	0,354	0,055
KT 29	1,34	14,43	4,981	3,099	0,057	1,467	17,97	0,399	1,691	0,297
KT 32	1,50	5,591	1,212	0,672	0,033	0,542	32,94	0,244	0,336	0,072
KT 37	1,66	27,28	9,347	5,252	0,039	2,098	1,381	0,702	2,894	0,565

**Tableau 22: Mesures de géochimie inorganique en éléments traces pour la coupe de Kellwassertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations de certains éléments traces.

N° éch.	Altitude (m)	As (ppm)	Ba (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cs (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
KT 01	0,13	8,876	190,4	26,63	28,82	2,426	18,95	1,131	28,75	4,755	286,1	3,731	0,789	29,79	123,3	88,94
KT 02	0,27	19,78	122,0	5,974	14,28	1,072	13,73	13,73	14,58	9,770	319,4	1,761	1,287	15,32	30,79	32,18
KT 03	0,29	8,121	586,8	11,69	83,1	14,05	35,00	2,901	50,62	30,303	139,4	11,32	3,815	126,9	86,84	184,3
KT 06	0,41	8,702	948,8	10,25	61,89	7,197	48,31	3,547	47,13	23,386	212,5	6,299	4,241	102,9	92,20	94,97
KT 09	0,52	33,54	472,1	19,59	87,4	11,80	167,7	11,45	84,52	100,35	162,5	8,34	9,226	305,3	128,5	138,2
KT 11	0,62	36,10	697,8	25,68	119,7	16,86	128,1	26,73	129,9	107,82	87,07	12,74	13,82	330,0	148,3	218,5
KT 13	0,66	2,132	172,8	2,433	21,61	2,018	7,989	0,794	15,00	3,756	257,3	2,311	2,124	29,59	33,11	44,18
KT 15	0,73	3,169	144,9	3,371	16,16	1,738	5,925	2,538	15,25	4,597	277,8	2,184	0,496	14,26	35,36	35,85
KT 18	0,84	8,886	65,37	6,731	16,36	1,114	8,445	13,14	13,90	4,8109	215,4	2,385	0,997	14,91	12,94	39,05
KT 20	0,88	28,44	776,1	20,67	117,3	16,44	58,60	8,561	72,44	64,255	70,73	13,59	6,359	146,9	123,8	192,1
KT 22	0,98	4,807	30,95	1,648	6,555	0,643	6,646	1,498	9,396	4,642	270,5	0,682	1,903	9,468	14,88	9,442
KT 25	1,13	21,22	235,3	17,89	35,39	4,717	71,38	13,40	67,27	51,521	505,3	3,855	6,238	101,5	63,92	50,50
KT 26	1,18	2,549	109,7	2,824	14,76	1,516	8,209	4,006	11,87	2,896	314	1,343	1,81	19,22	18,32	17,87
KT 29	1,34	9,710	894,2	12,95	71,86	7,533	36,21	4,256	44,54	9,518	198,6	7,076	2,576	97,98	151,9	110,3
KT 32	1,50	1,259	74,05	2,799	21,98	1,090	8,066		10,33	3,185	274,1	1,658	0,572	21,25	18,26	30,81
KT 37	1,66	1,696	607,0	12,63	132,0	14,78	23,68		52,64	4,698	55,34	13,27	2,02	112,5	81,04	227,4

**Tableau 23: Mesures de géochimie inorganique en terre rares pour la coupe de Kellwassertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations des terres rares.

N° éch.	Altitude (m)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
KT 01	0,13	15,20	28,77	3,552	13,47	2,863	0,648	2,476	0,393	2,317	0,444	1,306	0,193	1,254	0,189
KT 02	0,27	9,964	18,67	2,634	10,51	2,376	0,559	2,075	0,320	1,829	0,338	0,941	0,138	0,878	0,127
KT 03	0,29	34,84	63,31	7,154	24,49	4,143	0,736	3,541	0,598	3,717	0,758	2,269	0,358	2,396	0,373
KT 06	0,41	24,00	42,53	5,255	19,38	3,792	0,783	3,425	0,526	3,123	0,619	1,749	0,260	1,759	0,273
KT 09	0,52	41,74	75,88	10,49	41,97	8,828	1,742	8,406	1,262	7,197	1,349	3,63	0,523	3,384	0,514
KT 11	0,62	59,96	101,1	13,33	51,50	10,10	1,904	9,429	1,431	8,252	1,592	4,393	0,637	4,271	0,644
KT 13	0,66	24,11	28,02	5,487	22,04	4,355	0,949	4,316	0,667	3,931	0,768	2,084	0,292	1,867	0,274
KT 15	0,73	14,66	25,59	3,229	12,77	2,607	0,535	2,456	0,372	2,126	0,412	1,143	0,162	1,086	0,170
KT 18	0,84	9,269	19,95	2,109	8,461	1,901	0,425	1,809	0,276	1,533	0,307	0,850	0,124	0,821	0,124
KT 20	0,88	40,97	74,12	8,597	29,53	4,490	0,727	3,729	0,582	3,512	0,727	2,216	0,358	2,496	0,389
KT 22	0,98	3,796	6,651	0,852	3,257	0,664	0,206	0,657	0,098	0,580	0,115	0,329	0,05	0,305	0,046
KT 25	1,13	24,93	43,69	5,439	21,42	4,333	0,939	4,279	0,641	3,77	0,744	2,121	0,301	2,018	0,307
KT 26	1,18	6,858	10,64	1,445	5,657	1,124	0,298	1,025	0,162	0,964	0,203	0,588	0,085	0,578	0,092
KT 29	1,34	20,45	31,36	4,028	14,54	2,668	0,530	2,359	0,375	2,356	0,496	1,533	0,249	1,802	0,285
KT 32	1,50	12,02	16,16	2,571	10,28	2,330	0,537	2,139	0,339	2,056	0,412	1,167	0,177	1,201	0,188
KT 37	1,66	35,86	63,66	7,003	22,23	2,907	0,442	2,352	0,451	3,152	0,695	2,268	0,367	2,587	0,41

**Tableau 24: Minéralogie des argiles pour la coupe de Kellwassertal**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le pourcentage des principaux minéraux argileux, illite, chlorite, kaolinite, smectite, et minéraux interstratifiés (IS) et la valeur de l'indice de cristallinité de l'illite standardisée.

N° éch.	Altitude (m)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (%)	Smectite (%)	IS (%)	CIS
KT 02	0,27	59,8	39,0	0,0	0,0	1,2	0,170
KT 03	0,29	74,3	23,1	0,0	2,2	0,4	0,427
KT 07	0,44	64,7	23,4	1,0	10,8	0,0	0,412
KT 11	0,62	70,0	28,0	0,4	0,0	1,7	0,466
KT 12	0,63	67,6	26,9	0,0	3,9	1,5	0,396
KT 13	0,66	57,6	40,0	0,7	1,8	0,0	0,309
KT 16	0,79	61,2	36,0	0,6	2,0	0,2	0,373
KT 18	0,84	65,1	34,9	0,0	0,0	0,0	0,367
KT 20	0,88	71,5	28,1	0,0	0,0	0,4	0,474
KT 22	0,98	65,6	28,2	1,5	2,8	2,0	0,321
KT 25	1,13	65,2	31,5	0,0	2,3	1,0	0,470
KT 26	1,18	61,9	38,1	0,0	0,0	0,0	0,269
KT 30	1,40	47,7	47,6	2,7	1,7	0,3	0,383
KT 32	1,50	48,4	46,0	2,4	2,5	0,7	0,327
KT 35	1,61	65,3	30,9	1,5	1,5	0,8	0,321
KT 37	1,66	40,6	58,1	0,7	0,6	0,1	0,307
KT 40	1,83	54,7	42,6	1,9	0,0	0,8	0,406
KT 42	1,91	36,7	61,9	1,3	0,0	0,1	0,338
KT 45	2,04	55,6	43,5	0,7	0,0	0,2	0,356
KT 46	2,12	48,9	48,9	0,0	1,3	1,0	0,180
KT 49	2,40	46,4	47,0	3,9	2,6	0,2	0,259
KT 50	2,46	73,5	25,6	0,0	0,0	0,9	0,489
KT 53	2,51	39,6	56,0	4,3	0,0	0,0	0,354
KT 55	2,59	53,7	42,6	3,6	0,0	0,0	0,340
KT 57	2,72	52,8	43,5	3,2	0,0	0,6	0,344
KT 61	2,88	51,5	45,9	0,0	2,4	0,2	0,336
KT 63	2,94	58,3	38,5	1,2	1,4	0,6	0,507
KT 65	3,05	46,3	50,9	1,0	1,8	0,0	0,201
KT 68	3,21	59,7	35,9	2,9	0,9	0,6	0,377
KT 70	3,30	53,2	44,7	0,8	0,9	0,4	0,425
KT 75	3,57	64,6	34,8	0,0	0,3	0,3	0,514
KT 80	3,83	67,9	27,3	3,6	0,4	0,9	0,551

**Tableau 25: Mesures de susceptibilité magnétique et teneur en CaCO<sub>3</sub> pour la coupe d'Anajdam**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le poids (en grammes), le calibre (Cal) utilisé pour les différentes mesures par le Kappa-bridge, le coefficient de correction (Coeff), la valeur de la mesure à vide du porte-échantillon, la valeur moyenne, obtenue après 3 mesures réalisées sur l'échantillon, la valeur de la susceptibilité volumique ( $\kappa$ ), la valeur de la susceptibilité magnétique massique ou susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) ainsi que la teneur en CaCO<sub>3</sub>.

Les bandes en grisé correspondent aux horizons Kellwasser.

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure moyenne	$\kappa$	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	% CaCO <sub>3</sub>
AN 19	0,03	21,56	3	0,2	-47,5	671,3	143,77	6,67	96,56
AN 20	0,08	30,27	3	0,2	-47,5	1008,0	211,10	6,97	86,53
AN 21	0,16	18,24	2	0,1	-95	1007,3	110,23	6,04	84,07
AN 22	0,22	24,43	3	0,2	-47,5	814,3	172,37	7,06	83,16
AN 23	0,26	24,63	3	0,2	-47,5	865,0	182,50	7,41	89,03
AN 24	0,29	16,16	2	0,1	-95	906,0	100,10	6,19	85,77
AN 25	0,30	25,18	3	0,2	-47,5	845,0	178,50	7,09	85,37
AN 27	0,36	17,57	3	0,2	-47,5	692,3	147,97	8,42	89,03
AN 28	0,39	30,34	3	0,2	-47,5	1066,7	222,83	7,34	89,09
AN 29	0,42	23,83	3	0,2	-47,5	1040,3	217,57	9,13	84,78
AN 30	0,44	18,94	2	0,1	-95	801,7	89,67	4,73	90,94
AN 31	0,48	31,10	3	0,2	-47,5	1135,3	236,57	7,61	82,28
AN 32	0,51	28,46	3	0,2	-47,5	1002,0	209,90	7,38	81,5
AN 33	0,54	8,28	1	0,05	-190	538,0	36,40	4,40	90,40
AN 34	0,58	29,87	3	0,2	-47,5	932,0	195,90	6,56	85,03
AN 35	0,63	18,78	1	0,05	-190	1190,0	69,00	3,67	90,16
AN 36	0,70	14,60	1	0,05	-190	1330,0	76,00	5,21	91,74
AN 37	0,76	28,76	3	0,2	-47,5	774,0	164,30	5,71	73,01
AN 38	0,81	18,86	2	0,1	-95	1366,0	146,10	7,75	86,59
AN 39	0,89	26,13	2	0,1	-95	734,0	82,90	3,17	86,01
AN 40	0,99	19,56	2	0,1	-95	1237,7	133,27	6,81	88,47
AN 41	1,04	14,86	1	0,05	-190	859,0	52,45	3,53	89,39
AN 42	1,10	21,75	1	0,05	-190	1166,0	67,80	3,12	87,34
AN 43	1,19	40,25	2	0,1	-95	1239,7	133,47	3,32	87,73
AN 44	1,27	27,87	2	0,1	-95	730,7	82,57	2,96	89,99
AN 46	1,44	9,47	1	0,05	-190	691,7	44,08	4,66	90,90
AN 47	1,52	26,28	2	0,1	-95	1070,0	116,50	4,43	90,85
AN 48	1,59	18,30	1	0,05	-190	1178,0	68,40	3,74	91,06
AN 49	1,66	21,89	1	0,05	-190	1158,0	67,40	3,08	87,45
AN 50	1,73	20,69	2	0,1	-95	1054,3	114,93	5,56	86,08
AN 51	1,82	30,87	3	0,2	-47,5	1330,3	275,57	8,93	89,11
AN 52	1,89	15,42	2	0,1	-95	1166,0	126,10	8,18	87,94
AN 53	1,96	12,99	2	0,1	-95	834,3	92,93	7,15	89,32
AN 54	2,14	24,74	3	0,2	-47,5	764,0	162,30	6,56	87,69
AN 55	2,25	28,95	3	0,2	-47,5	826,0	174,70	6,03	89,44
AN 56	2,31	32,66	3	0,2	-47,5	805,0	170,50	5,22	89,94
AN 57	2,35	34,02	3	0,2	-47,5	1147,3	238,97	7,02	90,34



N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure moyenne	κ	$\chi_{lf}$ (10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> /kg)	% CaCO <sub>3</sub>
AN 58	2,39	26,37	3	0,2	-47,5	940,7	197,63	7,49	80,80
AN 59	2,45	41,36	3	0,2	-47,5	1242,3	257,97	6,24	90,31
AN 60	2,52	27,60	3	0,2	-47,5	809,3	171,37	6,21	82,6
AN 61	2,57	23,66	2	0,1	-95	1036,3	113,13	4,78	89,60
AN 62	2,60	10,05	1	0,05	-190	1078,0	63,40	6,31	86,05
AN 63	2,67	16,65	2	0,1	-95	804,3	89,93	5,40	79,17
AN 64	2,75	12,27	2	0,1	-95	859,7	95,47	7,78	76,83
AN 65	2,80	28,46	3	0,2	-47,5	753,0	160,10	5,63	80,46
AN 66	2,85	17,29	2	0,1	-95	999,7	109,47	6,33	81,89
AN 67	2,91	28,77	3	0,2	-47,5	878,0	185,10	6,43	88,41
AN 68	2,96	10,40	1	0,05	-190	149,0	16,95	1,63	97,88
AN 69	3,09	24,9	1	0,05	-190	351,0	27,05	1,09	97,7
AN 70	3,24	13,18	1	0,05	-190	100,7	14,53	1,10	96,48
AN 71	3,32	30,92	1	0,05	-190	571,7	38,08	1,23	96,61
AN 72	3,38	31,76	1	0,05	-190	99,0	14,45	0,45	98,07
AN 73	3,46	45,20	2	0,1	-95	1104,7	119,97	2,65	93,13
AN 74	3,55	37,30	2	0,1	-95	1006,0	110,10	2,95	90,49
AN 75	3,60	29,05	4	0,5	-19	871,7	445,33	15,3	87,80
AN 76	3,62	17,81	3	0,2	-47,5	905,7	190,63	10,7	89,12
AN 77	3,67	27,64	4	0,5	-19	620,3	319,67	11,6	83,3
AN 78	3,72	19,16	3	0,2	-47,5	1286,7	266,83	13,9	87,57
AN 79	3,75	18,82	3	0,2	-47,5	1230,0	255,50	13,6	92,06
AN 80	3,80	35,97	4	0,5	-19	758,3	388,67	10,8	85,9
AN 81	3,86	21,70	1	0,05	-190	357,0	27,35	1,26	94,24
AN 82	3,95	37,79	1	0,05	-190	472,3	33,12	0,88	98,27
AN 83	4,06	12,57	1	0,05	-190	331,0	26,05	2,07	98,16
AN 84	4,16	21,79	1	0,05	-190	255,3	22,27	1,02	99,64
AN 85	4,25	32,97	1	0,05	-190	504,3	34,72	1,05	96,1
AN 86	4,31	27,66	2	0,1	-95	1259,3	135,43	4,90	95,20
AN 87	4,39	31,16	3	0,2	-47,5	763,7	162,23	5,21	94,73
AN 88	4,47	24,75	3	0,2	-47,5	832,0	175,90	7,11	87,24
AN 89	4,55	37,30	3	0,2	-47,5	847,0	178,90	4,80	89,85
AN 90	4,64	20,10	2	0,1	-95	1136,7	123,17	6,13	86,8

**Tableau 26: Mesures des paramètres obtenus à partir de courbes d'hysteresis pour la coupe d'Anajdam**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) et les valeurs de susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de susceptibilité en champ fort ( $\chi_{hf}$ : high-field mass susceptibility en  $10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de correction de pente (SC: slope correction en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{T/kg}$ ), d'aimantation à saturation ( $M_{rs}$ : saturation magnetization en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), d'aimantation rémanente ( $M_r$ : saturation remanente magnetization en  $10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), du rapport ( $M_r/M_{rs}$ ), de coercivité ( $H_c$ : coercivity), de coercivité rémanente ( $H_{cr}$ : coercivity of remanence), et du rapport ( $H_{cr}/H_c$ )

N° éch.	Altitude (m)	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$\chi_{hf}$ ( $10^{-9}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	SC ( $10^{-3} \text{ Am}^2$ $/\text{T/kg}$ )	Paramètres d'aimantation			Paramètres de coercivité		
					$M_{rs}$ ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r$ ( $10^{-4}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r/M_{rs}$	$H_c$ (mT)	$H_{cr}$ (mT)	$H_{cr}/H_c$
AN 21	0,16	6,04	5,98	-4,76	1,74	3,03	0,174	9,447	70,92	7,51
AN 29	0,42	9,13	4,92	-3,92	3,09	6,36	0,206	11,17	60,21	5,39
AN 38	0,81	7,75	1,35	-1,08	4,65	8,38	0,180	7,915	48,08	6,07
AN 40	0,99	6,81	3,52	-2,80	4,11	7,45	0,181	8,342	59,91	7,18
AN 43	1,19	3,32	-0,15	0,12	1,28	2,07	0,162	10,63	40,36	3,80
AN 46	1,44	4,66	1,45	-1,15	1,42	2,28	0,161	9,807	53,84	5,49
AN 51	1,82	8,93	1,71	-1,36	3,10	3,27	0,105	5,285	51,63	9,77
AN 58	2,39	7,49	3,09	-2,46	2,68	4,12	0,154	7,202	52,22	7,25
AN 64	2,75	7,78	7,50	-5,97	2,49	3,98	0,160	10,88	98,80	9,08
AN 67	2,91	6,43	3,55	-2,83	2,68	5,12	0,191	9,988	45,85	4,59
AN 68	2,96	1,63	-9,57	7,62	1,41	1,92	0,136	12,4	58,49	4,72
AN 69	3,09	1,09	-4,26	3,39	2,26	1,72	0,109	8,304	55,18	14,95
AN 72	3,38	0,45	0,76	-0,61	1,99	3,60	0,181	6,286	47,45	7,55
AN 75	3,60	15,3	-3,57	2,84	5,17	8,67	0,168	6,798	43,49	6,40
AN 78	3,72	13,9	-1,96	1,56	5,96	9,97	0,167	7,563	41,08	5,43
AN 81	3,86	1,26	-1,42	1,13	0,30	0,57	0,188	13,0	70,60	5,43
AN 83	4,06	2,07	-13,1	10,4	0,52	0,41	0,080	9,309	61,04	6,56
AN 85	4,25	1,05	-6,76	5,38	0,28	0,61	0,219	7,931	83,79	10,56
AN 86	4,31	4,89	0,01	-0,06	2,33	3,20	0,137	6,615	46,94	7,10
AN 90	4,64	6,13	1,09	-0,87	2,42	2,12	0,088	6,816	56,18	8,24

**Tableau 27: Mesures de géochimie inorganique en éléments majeurs pour la coupe d'Anajdam**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en % des concentrations en éléments majeurs.

N° éch.	Altitude (m)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	K (%)	Ti (%)
AN 59	2,45	2,758	1,281	0,818	0,062	0,169	35,58		0,498	0,066
AN 63	2,67	5,726	2,212	1,420	0,070	0,332	30,81	0,114	0,872	0,132
AN 67	2,91	4,057	1,339	0,860	0,039	0,169	34,35		0,540	0,072
AN 68	2,96	1,084	0,471	0,678	0,062	0,320	37,51	0,043	0,199	0,030
AN 69	3,09	0,486	0,355		0,023	0,308	38,10		0,141	
AN 70	3,24	1,103	0,667	0,105	0,023	0,163	38,18		0,315	0,030
AN 71	3,32	1,028	0,752	0,147	0,062	0,308	38,13	0,036	0,340	0,030
AN 73	3,46	2,131	1,127	0,301	0,031	0,205	36,23		0,498	0,060
AN 77	3,67	4,113	1,418	0,937	0,062	0,356	34,21	0,114	0,498	0,078
AN 80	3,80	4,567	1,635	0,622	0,085	0,235	33,72	0,193	0,606	0,120
AN 81	3,86	1,786	1,392	0,455	0,031	0,296	36,05	0,064	0,589	0,072
AN 82	3,95	1,220	0,662	0,385	0,039	0,241	37,39		0,291	0,030
AN 83	4,06	0,865	0,683	0,084	0,046	0,308	38,12		0,274	0,042
AN 84	4,16	0,477	0,280		0,031	0,163	39,19		0,149	
AN 85	4,25	1,033	0,508	0,077	0,031	0,265	37,93		0,199	
AN 86	4,31	1,758	1,069	0,364	0,031		36,28		0,506	0,048
AN 89	4,55	2,893	1,376	0,860		0,302	35,65	0,100	0,531	0,072

**Tableau 28: Mesures de géochimie inorganique en éléments traces pour la coupe d'Anajdam**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations de certains éléments traces.

N° éch.	Altitude (m)	As (ppm)	Ba (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cs (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
AN 59	2,45	12,08	114,5	10,11	18,71	0,815	16,31	21,77	23,34	12,63	259,1	2,319	5,268	33,8	60,3	34,23
AN 63	2,67	13,67	195,7	6,944	28,02	1,228	19,83	1,715	24,30	10,48	257,1	3,467	2,255	32,17	38,94	57,28
AN 67	2,91	8,931	116,6	4,734	19,51	0,768	9,396	1,163	17,76	13,49	253,8	2,783	2,105	19,74	27,42	42,46
AN 68	2,96	19,53	55,00	5,627	7,650	0,270	8,914	0,582	13,09	5,535	311,4	1,133	1,700	19,26	25,20	11,09
AN 69	3,09	1,516	34,79	1,476	5,935	0,238			8,000	2,591	256,3	0,462	1,230	8,939	8,089	6,752
AN 70	3,24	2,651	72,61	1,961	10,18	0,397	6,755		8,939	3,009	392,7	1,001	1,847	17,03	23,61	13,05
AN 71	3,32	6,468	64,83	6,575	9,774	0,444	5,522		10,16	3,019	234,4	0,934	2,713	20,68	22,04	12,59
AN 73	3,46	2,802	106,3	2,026	16,03	0,646	9,038		10,75	5,359	317,3	1,654	0,919	19,00	21,54	20,89
AN 77	3,67	13,44	98,67	5,414	16,29	0,724	9,129	0,467	19,81	13,30	211,5	2,553	0,971	20,86	28,48	43,44
AN 80	3,80	10,27	125,5	4,338	25,67	0,853	11,99		19,55	6,910	231,3	3,466	1,947	34,45	41,88	77,25
AN 81	3,86	4,442	115,8	3,258	17,52	0,659	4,734	0,882	18,28	3,685	215,1	1,868	10,02	44,83	19,10	27,92
AN 82	3,95	8,146	59,07	3,956	10,22	0,304	12,38		16,86	5,839	248	1,505	8,702	26,66	27,91	14,91
AN 83	4,06	2,046	59,79	2,124	9,575	0,402	4,663		13,45	1,980	287,2	1,030	2,875	17,04	16,32	18,26
AN 84	4,16		39,00	0,895	6,057		7,923		7,943	1,957	295,8	0,566	1,806	9,955	18,63	9,357
AN 85	4,25	1,433	42,16	1,272	6,826	0,305	5,596		8,490	1,974	299,3	0,792	1,841	12,95	16,87	12,32
AN 86	4,31	7,362	85,47	2,73	13,52	0,565	6,607	0,641	10,42	5,082	269,7	1,664	2,474	21,98	21,11	26,53
AN 89	4,55	9,466	89,75	4,209	18,45	0,762	11,79	1,206	13,40	6,091	213,4	2,168	1,583	20,86	31,26	35,21

**Tableau 29: Mesures de géochimie inorganique en terres rares pour la coupe d'Anajdam**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations des terres rares.

N° éch.	Altitude (m)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
AN 59	2,45	10,37	23,88	2,622	10,88	2,325	0,526	2,222	0,332	1,886	0,371	1,027	0,154	0,961	0,149
AN 63	2,67	14,28	29,90	3,447	13,08	2,636	0,582	2,352	0,365	2,107	0,418	1,173	0,177	1,168	0,177
AN 67	2,91	13,76	35,34	3,261	12,92	2,769	0,577	2,615	0,391	2,285	0,450	1,280	0,192	1,261	0,195
AN 68	2,96	4,820	12,56	1,278	5,691	1,416	0,343	1,330	0,197	1,094	0,204	0,537	0,073	0,477	0,073
AN 69	3,09	2,832	5,072	0,679	2,737	0,545	0,118	0,514	0,077	0,397	0,079	0,213	0,030	0,204	0,030
AN 70	3,24	6,170	8,310	1,326	5,334	1,133	0,269	1,138	0,169	1,036	0,200	0,565	0,079	0,511	0,081
AN 71	3,32	5,354	7,334	1,130	4,461	0,840	0,203	0,893	0,136	0,803	0,162	0,451	0,073	0,466	0,071
AN 73	3,46	6,896	11,59	1,653	6,605	1,449	0,326	1,314	0,199	1,119	0,214	0,598	0,083	0,549	0,084
AN 77	3,67	13,57	32,08	3,115	12,63	2,606	0,594	2,732	0,412	2,375	0,464	1,416	0,206	1,299	0,193
AN 80	3,80	17,53	33,12	3,952	15,75	3,254	0,688	3,362	0,513	3,176	0,637	1,843	0,273	1,797	0,284
AN 81	3,86	7,900	14,39	1,803	6,896	1,349	0,270	1,254	0,181	1,076	0,202	0,568	0,084	0,547	0,083
AN 82	3,95	3,798	6,402	0,887	3,618	0,750	0,184	0,748	0,124	0,731	0,142	0,393	0,051	0,371	0,057
AN 83	4,06	4,620	8,013	1,083	4,075	0,919	0,174	0,867	0,144	0,924	0,170	0,505	0,080	0,490	0,075
AN 84	4,16	3,061	4,560	0,659	2,578	0,540	0,119	0,569	0,081	0,500	0,103	0,294	0,043	0,278	0,043
AN 85	4,25	3,228	6,013	0,754	3,127	0,585	0,127	0,519	0,075	0,424	0,083	0,248	0,035	0,220	0,038
AN 86	4,31	6,698	11,65	1,681	6,870	1,373	0,325	1,222	0,182	1,056	0,202	0,578	0,086	0,538	0,085
AN 89	4,55	9,753	13,70	2,295	8,786	1,832	0,376	1,510	0,236	1,398	0,270	0,793	0,125	0,845	0,134

**Tableau 30: Minéralogie des argiles pour la coupe d'Anajdam**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le pourcentage des principaux minéraux argileux, illite, chlorite, kaolinite, smectite, et minéraux interstratifiés (IS) et la valeur de l'indice de cristallinité de l'illite standardisée.

N° éch.	Altitude (m)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (%)	Smectite (%)	IS (%)	CIS
AN 21	0,16	83,6	15,3	0,0	0,0	1,1	0,329
AN 29	0,42	86,9	9,4	2,2	0,7	0,7	0,460
AN 38	0,81	84,6	13,3	1,1	0,3	0,6	0,439
AN 40	0,99	81,0	17,9	0,7	0,1	0,4	0,468
AN 43	1,19	82,6	10,8	6,0	0,0	0,6	0,501
AN 46	1,44	89,7	8,8	0,0	1,5	0,0	0,464
AN 51	1,82	81,5	13,4	3,6	0,9	0,6	0,419
AN 58	2,39	84,0	13,9	2,0	0,0	0,0	0,439
AN 59	2,45	79,3	20,4	0,0	0,0	0,3	0,454
AN 63	2,67	87,9	11,8	0,0	0,0	0,3	0,456
AN 64	2,75	84,4	15,6	0,0	0,0	0,0	0,416
AN 67	2,91	83,8	12,6	3,1	0,0	0,5	0,532
AN 68	2,96	87,5	7,3	3,3	0,0	2,0	0,499
AN 70	3,24	94,7	3,0	1,3	0,0	1,0	0,478
AN 71	3,32	87,7	10,8	1,4	0,0	0,0	0,416
AN 72	3,38	88,6	10,8	0,0	0,0	0,6	0,414
AN 73	3,46	89,1	6,9	3,6	0,0	0,4	0,346
AN 75	3,60	84,9	8,7	5,9	0,0	0,4	0,501
AN 78	3,72	75,6	23,0	1,5	0,0	0,0	0,416
AN 81	3,86	89,1	4,7	5,7	0,0	0,5	0,450
AN 82	3,95	85,4	13,0	0,7	0,8	0,2	0,379
AN 83	4,06	92,3	6,9	0,8	0,0	0,0	0,398
AN 84	4,16	92,8	7,0	0,0	0,0	0,2	0,421
AN 86	4,31	87,5	11,6	0,0	0,0	0,9	0,400
AN 89	4,55	83,0	15,4	1,6	0,0	0,0	0,412

**Tableau 31: Mesures de susceptibilité magnétique et teneur en CaCO<sub>3</sub> pour la coupe de Bou-Ounebdou**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le poids (en grammes), le calibre (Cal) utilisé pour les différentes mesures par le Kappa-bridge, le coefficient de correction (Coeff), la valeur de la mesure à vide du porte-échantillon, la valeur moyenne, obtenue après 3 mesures réalisées sur l'échantillon, la valeur de la susceptibilité volumique ( $\kappa$ ), la valeur de la susceptibilité magnétique massique ou susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) ainsi que la teneur en CaCO<sub>3</sub>.

Les bandes en grisé correspondent aux horizons Kellwasser.

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure moyenne	$\kappa$	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	% CaCO <sub>3</sub>
BO 06	0,03	7,7	1	0,05	-190	128,0	15,90	2,06	80,46
BO 07	0,10	17,32	1	0,05	-190	552,7	37,13	2,14	89,30
BO 08	0,17	18,93	2	0,1	-95	696,3	79,13	4,18	84,80
BO 09	0,27	18,12	2	0,1	-95	703,0	79,80	4,40	82,76
BO 10	0,44	31,98	3	0,2	-47,5	683,7	146,23	4,57	79,63
BO 11	0,50	18,47	1	0,05	-190	711,0	45,05	2,44	83,79
BO 12	0,53	16,06	1	0,05	-190	765,0	47,75	2,97	79,31
BO 13	0,62	8,21	1	0,05	-190	282,7	23,63	2,88	80,49
BO 14	0,68	26,35	1	0,05	-190	899,3	54,47	2,07	81,20
BO 15	0,74	11,62	1	0,05	-190	182,0	18,60	1,60	85,89
BO 16	0,86	22,7	2	0,1	-95	705,3	80,03	3,53	80,08
BO 17	0,94	23,75	1	0,05	-190	991,0	59,05	2,49	78,43
BO 18	1,03	25,23	2	0,1	-95	822,0	91,70	3,63	83,84
BO 19	1,09	10,36	1	0,05	-190	335,0	26,25	2,53	78,97
BO 20	1,17	36,33	2	0,1	-95	806,0	90,10	2,48	84,84
BO 21	1,23	19,82	1	0,05	-190	1162,7	67,63	3,41	75,55
BO 22	1,30	15,88	2	0,1	-95	974,3	106,93	6,73	75,60
BO 23	1,35	21,22	1	0,05	-190	1330,3	76,02	3,58	79,17
BO 24	1,37	7,97	1	0,05	-190	857,7	52,38	6,57	17,12
BO 25	1,38	25,92	1	0,05	-190	788,7	48,93	1,89	63,85
BO 26	1,45	15,6	1	0,05	-190	1087,7	63,88	4,10	63,45
BO 27	1,54	16,65	1	0,05	-190	780,0	48,50	2,91	81,45
BO 28	1,57	9,59	1	0,05	-190	216,7	20,33	2,12	83,56
BO 29	1,62	22,87	1	0,05	-190	755,0	47,25	2,07	80,32
BO 30	1,67	33,62	2	0,1	-95	1239,0	133,40	3,97	65,59
BO 31	1,73	17,73	1	0,05	-190	1312,7	75,13	4,24	67,45
BO 32	1,76	15,08	1	0,05	-190	453,3	32,17	2,13	89,79
BO 33	1,86	17,33	1	0,05	-190	449,7	31,98	1,85	91,76
BO 34	1,90	8,25	1	0,05	-190	-89,7	5,02	0,61	98,16
BO 35	2,06	28,36	1	0,05	-190	80,3	13,52	0,48	98,70
BO 36	2,1	9,61	1	0,05	-190	273,0	23,15	2,41	61,75
BO 37	2,13	28,22	2	0,1	-95	705,0	80,00	2,83	93,62
BO 38	2,27	24,81	1	0,05	-190	1300,0	74,50	3,00	94,77
BO 39	2,32	15,98	1	0,05	-190	1196,7	69,33	4,34	82,31
BO 40	2,36	20,8	1	0,05	-190	784,3	48,72	2,34	90,76
BO 41	2,42	28,6	1	0,05	-190	1266,0	72,80	2,55	85,08
BO 42	2,47	18,35	1	0,05	-190	960,7	57,53	3,14	80,21

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure moyenne	κ	$\chi_{lf}$ (10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> /kg)	% CaCO <sub>3</sub>
BO 43	2,59	21,9	2	0,1	-95	822,0	91,70	4,19	86,51
BO 44	2,63	17,48	1	0,05	-190	999,3	59,47	3,40	81,82
BO 45	2,70	21,89	1	0,05	-190	1049,3	61,97	2,83	83,00
BO 46	2,74	27,92	1	0,05	-190	929,7	55,98	2,01	87,23
BO 47	2,78	15,45	1	0,05	-190	851,3	52,07	3,37	81,33
BO 48	2,93	24,36	2	0,1	-95	724,3	81,93	3,36	81,67
BO 49	3,01	24,31	1	0,05	-190	1049,7	61,98	2,55	79,17
BO 50	3,04	12,6	1	0,05	-190	440,0	31,50	2,50	81,33
BO 51	3,25	12,26	1	0,05	-190	426,0	30,80	2,51	83,68
BO 52	3,31	32,78	1	0,05	-190	1244,0	71,70	2,19	96,80
BO 53	3,38	26,1	1	0,05	-190	896,0	54,30	2,08	89,67
BO 54	3,45	27,33	1	0,05	-190	844,3	51,72	1,89	88,74
BO 55	3,55	15,17	1	0,05	-190	567,3	37,87	2,50	89,61
BO 56	3,62	21,71	1	0,05	-190	963,0	57,65	2,66	90,35
BO 57	3,82	19,53	1	0,05	-190	1100,7	64,53	3,30	91,90
BO 58	3,93	20,96	2	0,1	-95	672,0	76,70	3,66	80,13
BO 59	3,98	16,85	1	0,05	-190	1063,0	62,65	3,72	82,66
BO 60	4,15	28,81	2	0,1	-95	778,3	87,33	3,03	87,40
BO 61	4,20	16,17	1	0,05	-190	835,3	51,27	3,17	83,69
BO 62	4,38	15,68	1	0,05	-190	837,0	51,35	3,27	77,92
BO 63	4,48	23,11	2	0,1	-95	764,3	85,93	3,72	83,55
BO 64	4,72	18,77	1	0,05	-190	897,3	54,37	2,90	82,00
BO 65	5,18	15,62	1	0,05	-190	849,3	51,97	3,33	81,30
BO 66	5,36	13,37	1	0,05	-190	559,7	37,48	2,80	69,10



**Tableau 32: Mesures des paramètres obtenus à partir de courbes d'hysteresis pour la coupe de Bou-Ounebdou**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) et les valeurs de susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de susceptibilité en champ fort ( $\chi_{hf}$ : high-field mass susceptibility en  $10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de correction de pente (SC: slope correction en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{T/kg}$ ), d'aimantation à saturation ( $M_{rs}$ : saturation magnetization en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), d'aimantation rémanente ( $M_r$ : saturation remanente magnetization en  $10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), du rapport ( $M_r/M_{rs}$ ), de coercivité ( $H_c$ : coercivity), de coercivité rémanente ( $H_{cr}$ : coercivity of remanence), et du rapport ( $H_{cr}/H_c$ )

N° éch.	Altitude (m)	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$\chi_{hf}$ ( $10^{-9}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	SC ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{T/kg}$ )	Paramètres d'aimantation			Paramètres de coercivité		
					$M_{rs}$ ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r$ ( $10^{-4}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r/M_{rs}$	$H_c$ (mT)	$H_{cr}$ (mT)	$H_{cr}/H_c$
BO 10	0,44	4,57	3,332	-2,65	1,86	2,49	0,133	8,442	46,76	5,54
BO 18	1,03	3,63	1,159	-0,92	0,45	0,59	0,130	13,19	87,34	6,62
BO 24	1,37	6,57	60,54	-48,2	0,72	1,05	0,147	10,88	255,1	23,45
BO 28	1,57	2,12	-1,345	1,07	1,02	1,36	0,133	15,95	71,48	4,48
BO 31	1,73	4,24	3,707	-2,95	0,90	2,52	0,279	27,21	127,2	4,67
BO 35	2,06	0,48	-9,913	7,89	0,51	1,17	0,231	12,91	58,34	4,52
BO 38	2,27	4,34	-3,332	2,65	1,01	1,88	0,187	13,75	69,37	5,04
BO 43	2,59	4,19	-2,939	2,34	2,71	5,59	0,207	13,58	30,44	2,24
BO 47	2,78	3,37	11,19	-8,91	0,94	1,83	0,196	10,49	103,5	9,87
BO 51	3,25	2,51	0,861	-0,68	0,89	3,50	0,394	53,9	210,3	3,90
BO 54	3,45	1,89	-1,080	0,86	0,28	0,51	0,183	9,724	53,46	5,50
BO 59	3,98	3,72	13,96	-11,1	0,73	1,41	0,194	9,022	73,51	8,15
BO 63	4,48	3,72	-0,353	0,28	1,13	1,67	0,148	10,94	50,84	4,65
BO 64	4,72	2,90	-8,595	6,84	1,22	2,23	0,183	12,81	75,66	5,91
BO 65	5,18	3,33	-0,840	0,67	0,66	1,58	0,238	12,61	64,87	5,14

**Tableau 33: Mesures de géochimie inorganique en éléments majeurs pour la coupe de Bou-Ounebdou**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en % des concentrations en éléments majeurs.

N° éch.	Altitude (m)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	K (%)	Ti (%)
BO 15	0,74	4,28	1,65	0,59	0,062	0,27	33,17	0,17	0,60	0,08
BO 24	1,37	26,27	10,60	3,60	0,031	1,08	2,07	0,27	3,70	0,63
BO 30	1,67	10,41	2,65	2,55	0,046	0,46	25,60	0,27	0,86	0,14
BO 31	1,73	11,38	3,29	1,85	0,031	0,58	24,36	0,34	1,11	0,18
BO 32	1,76	4,46	1,13	0,63	0,054	0,37	33,60	0,35	0,27	0,07
BO 33	1,86	2,44	1,03	0,70	0,031	0,40	35,23		0,42	0,04
BO 34	1,90	1,43	0,64	0,38	0,031	0,49	36,76	0,06	0,26	
BO 35	2,06	1,34	0,42	0,38	0,031	0,49	36,83	0,07	0,17	
BO 37	2,13	2,45	0,84	0,26			36,75	0,16	0,32	0,04
BO 38	2,27	2,42	0,87	0,72		0,24	35,66	0,20	0,31	0,05
BO 40	2,36	3,41	1,04	0,61	0,023	0,15	35,75	0,16	0,33	0,06
BO 42	2,47	4,53	2,12	1,41	0,062	0,24	32,87	0,07	0,74	0,11
BO 45	2,70	4,74	1,13	0,62	0,070		33,48	0,36	0,30	0,06
BO 48	2,93	5,81	1,83	0,67	0,031	0,30	31,51	0,28	0,61	0,10
BO 50	3,04	6,10	1,57	0,94	0,023	0,19	31,54	0,32	0,49	0,16
BO 51	3,25	4,53	1,72	0,83	0,039	0,39	32,86		0,61	0,07
BO 53	3,38	3,15	0,86	2,08	0,031	0,25	34,29	0,14	0,30	0,04
BO 54	3,45	3,36	0,98	0,48	0,023		35,79		0,37	0,06
BO 57	3,82	3,80	1,33	0,51	0,031	0,26	34,23	0,13	0,48	0,07
BO 60	4,15	4,11	1,47	0,62	0,031	0,36	33,77	0,19	0,53	0,07
BO 63	4,48	5,72	1,68	1,18		0,23	32,24	0,18	0,61	0,13
BO 64	4,72	5,84	1,60	0,87	0,031	0,16	33,07	0,16	0,57	0,12
BO 65	5,18	5,54	1,61	0,92	0,039	0,31	32,39	0,22	0,56	0,08

**Tableau 34: Mesures de géochimie inorganique en éléments traces pour la coupe de Bou-Ounebdou**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations de certains éléments traces.

N° Ech.	Altitude (m)	As (ppm)	Ba (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cs (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
BO 15	0,74	1,508	83,61	1,691	16,5	0,966	8,544	0,456	10,68	3,260	327,3	2,998	0,706	16,27	18,40	59,53
BO 24	1,37	4,69	606,2	10,1	123,7	7,302	54,48	0,492	45,06	8,341	50,94	15,48	2,788	133,8	102,5	294,4
BO 30	1,67	14,92	142,3	8,344	32,22	1,646	21,92	2,492	27,21	13,55	168	3,83	1,749	32,79	51,99	74,52
BO 31	1,73	15,65	164,4	9,174	37,57	2,188	13,24	2,165	27,95	13,58	158,3	4,388	2,066	40,39	55,40	90,81
BO 32	1,76	7,239	51,71	3,082	15,14	0,458	14,54	0,950	14,04	3,809	298,7	1,968	0,624	15,24	18,52	35,38
BO 33	1,86	11,03	63,38	3,774	11,66	0,608	18,34	30,09	27,24	7,150	518,4	1,311	1,940	42,63	37,70	15,40
BO 34	1,90	3,078	50,91	2,141	8,985	0,429	23,09	14,38	15,34	2,960	443,9	0,902	1,712	25,91	24,04	11,85
BO 35	2,06	9,194	44,63	2,058	6,888	0,265	7,119	2,829	12,03	2,578	534	0,625	3,009	12,75	12,38	8,92
BO 37	2,13	10,59	46,63	2,474	11,5	0,548	6,461	2,963	11,22	4,493	348,7	1,308	2,108	20,31	15,57	15,37
BO 38	2,27	20,8	43,99	3,625	12,47	0,530	8,171	2,315	16,25	7,685	258,7	1,161	0,900	19,64	27,60	17,4
BO 40	2,36	8,301	57,36	3,267	13,84	0,591	8,411	0,409	13,67	7,157	228	1,760	0,469	18,69	19,30	27,12
BO 42	2,47	23,33	132,1	10,07	26,97	1,480	12,17	2,535	29,11	10,12	68,06	3,068	1,783	35,05	87,21	52,22
BO 45	2,70	10,28	54,52	2,882	13,9	0,565	8,331	0,404	14,68	6,375	184,4	1,784	0,345	16,42	27,53	35,33
BO 48	2,93	7,344	124	3,114	21,68	0,920	7,341	0,609	14,57	5,153	257,3	2,613	0,686	23,78	26,58	50,50
BO 50	3,04	27,46	80,43	6,377	23,06	0,798	21,88	0,624	15,83	7,032	225,7	2,698	0,627	23,85	40,51	58,57
BO 51	3,25	27,84	97,00	4,466	19,81	1,175	17,01	2,725	21,47	23,76	228,6	2,091	1,729	35,82	37,75	32,65
BO 53	3,38	74,88	48,32	5,487	11,01	0,483	16,81	5,377	18,83	11,42	240	1,214	0,794	14,3	47,13	17,55
BO54	3,45	6,244	58,32	2,461	14,87	0,640	15,65		9,128	3,398	285,4	1,588	0,433	18,43	21,06	21,25
BO 57	3,82	3,488	67,93	2,451	15,19	0,735	5,635		12,18	4,196	251,2	2,251	0,407	18,75	23,57	33,00
BO 60	4,15	9,694	76,99	3,719	16,92	0,847	8,522	0,575	14,12	5,816	226,8	2,05	0,493	19,91	25,62	30,59
BO 63	4,48	16,41	94,02	5,513	22,8	0,987	17,36	0,606	17,11	9,590	182,7	2,633	0,550	26,65	31,49	38,46
BO 64	4,72	11,81	89,89	5,052	25,17	1,030	18,92		15,16	7,903	197,8	2,454	0,546	23,95	30,37	37,07
BO 65	5,18	5,902	83,71	3,971	20,23	0,909	9,055		14,88	5,647	208,5	2,383	0,467	20,35	24,66	35,68

**Tableau 35: Mesures de géochimie inorganique en terres rares pour la coupe de Bou-Ounebdou**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations des terres rares.

N° éch.	Altitude (m)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
BO 15	0,74	13,16	26,16	3,296	13,67	2,941	0,582	2,516	0,338	1,800	0,317	0,904	0,130	0,818	0,121
BO 24	1,37	46,52	93,49	10,66	38,67	6,100	0,905	4,414	0,679	4,018	0,845	2,461	0,404	2,922	0,458
BO 30	1,67	17,28	32,32	4,440	17,66	3,736	0,745	3,181	0,497	2,978	0,566	1,608	0,252	1,689	0,257
BO 31	1,73	24,08	40,00	6,098	23,36	4,477	0,824	3,943	0,614	3,822	0,751	2,195	0,354	2,359	0,346
BO 32	1,76	9,365	14,61	2,387	9,289	1,968	0,607	1,793	0,276	1,546	0,306	0,848	0,124	0,779	0,130
BO 33	1,86	7,845	14,89	2,210	9,360	2,021	0,505	1,685	0,238	1,370	0,266	0,679	0,089	0,591	0,088
BO 34	1,90	5,491	9,914	1,407	5,765	1,239	0,286	1,027	0,159	0,953	0,175	0,472	0,069	0,431	0,067
BO 35	2,06	4,247	7,583	1,085	4,220	0,826	0,195	0,764	0,111	0,670	0,124	0,343	0,047	0,350	0,048
BO 37	2,13	8,515	13,13	2,159	9,217	1,807	0,524	1,530	0,224	1,335	0,252	0,670	0,094	0,620	0,098
BO 38	2,27	8,819	13,14	2,258	9,294	1,820	0,617	1,598	0,246	1,441	0,262	0,725	0,095	0,627	0,097
BO 40	2,36	12,10	18,37	3,134	12,51	2,607	0,659	2,173	0,318	1,975	0,363	1,026	0,139	0,910	0,142
BO 42	2,47	14,04	23,96	3,254	12,47	2,427	0,491	2,067	0,323	1,944	0,387	1,084	0,151	1,042	0,160
BO 45	2,70	12,61	15,07	3,113	12,91	2,540	0,671	2,349	0,361	2,131	0,429	1,233	0,177	1,154	0,174
BO 48	2,93	13,85	22,91	3,322	13,19	2,606	0,596	2,349	0,363	2,281	0,452	1,248	0,188	1,225	0,192
BO 50	3,04	11,81	22,78	2,981	11,57	2,599	0,506	2,511	0,407	2,446	0,468	1,321	0,204	1,423	0,205
BO 51	3,25	8,281	13,00	2,282	9,986	2,188	0,719	2,006	0,318	1,827	0,357	0,974	0,136	0,931	0,136
BO 53	3,38	9,985	16,10	2,552	10,64	2,092	0,521	1,825	0,278	1,584	0,305	0,854	0,123	0,806	0,120
BO 54	3,45	10,85	16,51	2,725	11,50	2,256	0,522	1,833	0,288	1,738	0,325	0,933	0,134	0,891	0,146
BO 57	3,82	11,83	19,88	2,912	12,21	2,680	0,654	2,346	0,353	2,069	0,396	1,075	0,163	1,014	0,172
BO 60	4,15	47,11	93,43	11,09	41,15	7,284	1,412	5,183	0,793	4,959	0,996	2,833	0,462	3,071	0,494
BO 63	4,48	13,16	26,16	3,296	13,67	2,941	0,582	2,516	0,338	1,800	0,317	0,904	0,130	0,818	0,121
BO 64	4,72	46,52	93,49	10,66	38,67	6,100	0,905	4,414	0,679	4,018	0,845	2,461	0,404	2,922	0,458
BO 65	5,18	17,28	32,32	4,440	17,66	3,736	0,745	3,181	0,497	2,978	0,566	1,608	0,252	1,689	0,257

**Tableau 36: Minéralogie des argiles  
pour la coupe de Bou-Ounebdou**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le pourcentage des principaux minéraux argileux, illite, chlorite, kaolinite, smectite, et minéraux interstratifiés (IS) et la valeur de l'indice de cristallinité de l'illite standardisée.

N° éch.	Altitude (m)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (%)	Smectite (%)	IS (%)	CIS
BO 10	0,44	89,9	8,1	0,0	1,9	0,0	0,458
BO 15	0,74	84,9	7,2	0,0	0,0	7,9	0,301
BO 18	1,03	78,6	10,0	1,1	0,0	10,4	0,476
BO 24	1,37	83,1	0,0	0,0	0,0	16,9	0,441
BO 28	1,57	71,9	20,8	0,0	0,0	7,3	0,315
BO 30	1,67	71,5	12,1	0,0	0,0	16,4	0,282
BO 31	1,73	76,3	13,4	0,0	0,0	10,3	0,340
BO 32	1,76	71,3	23,1	0,0	0,0	5,6	0,288
BO 33	1,86	88,5	8,7	2,8	0,0	0,0	0,448
BO 34	1,90	78,1	19,6	0,0	0,0	2,3	0,433
BO 38	2,27	80,3	14,4	0,0	0,0	5,3	0,346
BO 40	2,36	80,6	11,5	2,4	0,0	5,5	0,387
BO 42	2,47	83,4	13,0	0,0	0,0	3,6	0,493
BO 43	2,59	78,1	12,7	0,0	0,0	9,2	0,470
BO 47	2,78	81,6	11,5	3,0	0,0	3,9	0,371
BO48	2,93	82,0	18,0	0,0	0,0	0,0	0,365
BO 50	3,04	78,2	11,3	0,0	0,0	10,5	0,389
BO 51	3,25	86,6	13,4	0,0	0,0	0,0	0,617
BO 53	3,38	85,9	7,4	0,0	0,0	6,7	0,375
BO 54	3,45	82,5	9,0	4,0	0,0	4,5	0,369
BO 59	3,98	82,4	8,7	0,0	0,0	8,9	0,375
BO 60	4,15	82,8	9,1	4,1	0,0	4,1	0,363
BO 63	4,48	76,9	10,6	3,4	0,0	9,1	0,379
BO 64	4,72	83,5	15,1	0,0	0,0	1,4	0,528

**Tableau 37: Mesures de susceptibilité magnétique et teneur en CaCO<sub>3</sub> pour la coupe d'Erfoud**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le poids (en grammes), le calibre (Cal) utilisé pour les différentes mesures par le Kappa-bridge, le coefficient de correction (Coeff), la valeur de la mesure à vide du porte-échantillon, la valeur moyenne, obtenue après 3 mesures réalisées sur l'échantillon, la valeur de la susceptibilité volumique ( $\kappa$ ), la valeur de la susceptibilité magnétique massique ou susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) ainsi que la teneur en CaCO<sub>3</sub>.

Les bandes en grisé correspondent aux horizons Kellwasser.

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure moyenne	$\kappa$	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	% CaCO <sub>3</sub>
ER 357	0,05	10,34	1	0,05	-200	274,7	23,73	2,30	95,25
ER 358	0,30	15,81	2	0,1	-100	688,3	78,83	4,99	88,56
ER 359	0,45	25,75	2	0,1	-100	1323,0	142,30	5,53	86,81
ER 360	0,80	23,95	3	0,2	-50	1032,0	216,40	9,04	82,46
ER 361	1,10	22,38	3	0,2	-50	795,0	169,00	7,55	83,93
ER 362	1,25	31,66	3	0,2	-50	1049,7	219,93	6,95	83,32
ER 363	1,33	19,05	1	0,05	-200	1137,0	66,85	3,51	72,39
ER 364	1,42	7,27	1	0,05	-200	928,3	56,42	7,76	86,07
ER 365	1,48	33,29	3	0,2	-50	998,7	209,73	6,30	88,17
ER 366	1,55	24,55	3	0,2	-50	1053,3	220,67	8,99	86,36
ER 367	1,71	15,66	2	0,1	-100	1134,3	123,43	7,88	80,58
ER 368	1,78	30,49	4	0,5	-20	824,7	422,33	13,9	76,93
ER 369	1,84	30,03	3	0,2	-50	1174,3	244,87	8,15	77,27
ER 370	2,03	6,58	1	0,05	-200	378,3	28,92	4,39	88,35
ER 371	2,28	39,94	3	0,2	-50	1202,7	250,53	6,27	86,45
ER 372	2,45	39,14	4	0,5	-20	678,3	349,17	8,92	87,13
ER 373	2,64	11,13	1	0,05	-200	1088,3	64,42	5,79	88,85
ER 374	2,71	40,8	3	0,2	-50	798,0	169,60	4,16	88,09
ER 375	2,97	33,86	4	0,5	-20	921,3	470,67	13,9	74,08
ER 376	3,03	14,19	3	0,2	-50	913,3	192,67	13,6	73,03
ER 377	3,10	22,92	3	0,2	-50	1420,7	294,13	12,8	74,47
ER 378	3,17	34,16	4	0,5	-20	747,0	383,50	11,2	79,27
ER 379	3,25	43,23	3	0,2	-50	960,3	202,07	4,67	86,77
ER 380	3,32	28,9	4	0,5	-20	672,3	346,17	12,0	72,53
ER 381	3,94	22,45	1	0,05	-200	1115,7	65,78	2,93	85,76
ER 382	4,10	14,30	2	0,1	-100	1216,0	131,60	9,20	77,91
ER 383	4,16	19,46	2	0,1	-100	1095,7	119,57	6,14	88,95
ER 384	4,23	47,94	3	0,2	-50	1346,0	279,20	5,82	82,15
ER 385	4,30	32,25	3	0,2	-50	770,3	164,07	5,09	83,73
ER 386	4,37	36,69	4	0,5	-20	614,0	317,00	8,64	86,54
ER 387	4,44	42,81	4	0,5	-20	1091,0	555,50	13,0	72,18
ER 388	4,52	11,30	3	0,2	-50	716,7	153,33	13,6	72,63
ER 389	4,64	36,30	4	0,5	-20	612,0	316,00	8,71	84,18
ER 390	4,91	23,00	3	0,2	-50	908,3	191,67	8,33	86,79
ER 391	5,01	42,02	4	0,5	-20	588,7	304,33	7,24	79,64
ER 392	5,10	34,60	4	0,5	-20	692,7	356,33	10,3	84,11
ER 393	5,19	38,29	4	0,5	-20	862,0	441,00	11,5	70,97

N° éch.	Altitude (m)	Poids (g)	Cal.	Coeff.	Mesure à vide	Mesure moyenne	κ	$\chi_{lf}$ (10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> /kg)	% CaCO <sub>3</sub>
ER 394	5,26	14,14	3	0,2	-50	692,0	148,40	10,5	66,25
ER 395	5,32	33,63	4	0,5	-20	590,0	305,00	9,07	83,45
ER 396	5,55	46,29	4	0,5	-20	847,3	433,67	9,37	85,85
ER 397	5,66	51,44	4	0,5	-20	694,3	357,17	6,94	83,42
ER 398	5,79	37,67	3	0,2	-50	945,3	199,07	5,28	81,66
ER 399	6,00	34,14	3	0,2	-50	921,7	194,33	5,69	86,38
ER 399 bis	6,11	40,32	4	0,5	-20	619,3	319,67	7,93	76,84
ER 400	6,28	7,90	1	0,05	-200	-75,7	6,22	0,79	99,77
ER 401	6,36	22,74	1	0,05	-200	147,3	17,37	0,76	95,48
ER 402	6,47	25,69	1	0,05	-200	425,0	31,25	1,22	99,95
ER 403	6,64	30,93	1	0,05	-200	1273,7	73,68	2,38	84,46
ER 404	6,79	41,28	2	0,1	-100	942,7	104,27	2,53	94,19
ER 405	6,91	26,45	2	0,1	-100	771,7	87,17	3,30	88,39
ER 406	7,06	26,21	2	0,1	-100	886,7	98,67	3,76	87,11
ER 407	7,33	45,79	5	1	-10	687,3	697,33	15,2	4,64
ER 201	7,44	32,33	4	0,5	-20	1118,0	569,00	17,6	80,50
ER 202	7,53	31,8	4	0,5	-20	913,3	466,67	14,7	23,17
ER 203	7,79	14,21	2	0,1	-100	866,7	96,67	6,80	82,01
ER 204	8,05	19,35	3	0,2	-50	836,7	177,33	9,16	92,35
ER 205	8,23	24,37	3	0,2	-50	893,0	188,60	7,74	88,25
ER 206	8,38	14,85	1	0,05	-200	720,0	46,00	3,10	82,10
ER 207	8,51	22,19	3	0,2	-50	906,0	191,20	8,62	63,32
ER 208	8,61	24,31	2	0,1	-100	898,7	99,87	4,11	79,84
ER 209	8,69	28,43	2	0,1	-100	1170,0	127,00	4,47	77,45
ER 210	8,75	33,55	2	0,1	-100	1045,7	114,57	3,41	87,28
ER 211	8,80	17,43	1	0,05	-200	949,0	57,45	3,30	82,17
ER 212	8,87	33,55	4	0,5	-20	579,0	299,50	8,93	85,35
ER 213	9,03	26,87	3	0,2	-50	992,3	208,47	7,76	86,82
ER 214	9,21	31,02	3	0,2	-50	901,0	190,20	6,13	78,33
ER 215	9,31	37,34	4	0,5	-20	739,0	379,50	10,2	78,91
ER 216	9,40	10,46	3	0,2	-50	782,3	166,47	15,9	56,94
ER 217	9,54	34,38	4	0,5	-20	648,7	334,33	9,72	77,87
ER 218	9,71	13,47	2	0,1	-100	1127,3	122,73	9,11	90,36
ER 219	9,81	40,75	3	0,2	-50	1246,0	259,20	6,36	87,00
ER 220	9,90	8,08	1	0,05	-200	834,0	51,70	6,40	78,30
ER 221	10,00	42,02	3	0,2	-50	1153,3	240,67	5,73	79,86
ER 222	10,13	26,5	3	0,2	-50	767,0	163,40	6,17	85,46
ER 223	10,27	29,21	3	0,2	-50	1044,3	218,87	7,49	77,53
ER 224	10,41	36,25	4	0,5	-20	672,3	346,17	9,55	88,99
ER 225	10,62	16,21	3	0,2	-50	677,0	145,40	8,97	78,79

**Tableau 38: Mesures des paramètres obtenus à partir de courbes d'hysteresis pour la coupe d'Erfoud**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) et les valeurs de susceptibilité en champ faible ( $\chi_{lf}$ : low-field mass susceptibility en  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de susceptibilité en champ fort ( $\chi_{hf}$ : high-field mass susceptibility en  $10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), de correction de pente (SC: slope correction en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{T/kg}$ ), d'aimantation à saturation ( $M_{rs}$ : saturation magnetization en  $10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), d'aimantation rémanente ( $M_r$ : saturation remanente magnetization en  $10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), du rapport ( $M_r/M_{rs}$ ), de coercivité ( $H_c$ : coercivity), de coercivité rémanente ( $H_{cr}$ : coercivity of remanence), et du rapport ( $H_{cr}/H_c$ )

N° éch.	Altitude (m)	$\chi_{lf}$ ( $10^{-8}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$\chi_{hf}$ ( $10^{-9}$ $\text{m}^3/\text{kg}$ )	SC ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{T/kg}$ )	Paramètres d'aimantation			Paramètres de coercivité		
					$M_{rs}$ ( $10^{-3}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r$ ( $10^{-4}$ $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$M_r/M_{rs}$	$H_c$ (mT)	$H_{cr}$ (mT)	$H_{cr}/H_c$
ER 357	0,05	2,30	-2,502	1,991	1,875	5,016	0,268	27,06	194,9	7,20
ER 365	1,48	6,30	19,10	-15,20	2,271	4,620	0,203	20,07	154,2	7,68
ER 370	2,03	4,39	0,842	-0,670	1,081	1,162	0,107	8,844	44,99	5,09
ER 375	2,97	13,9	92,32	-73,47	3,555	5,279	0,148	15,87	170,2	10,72
ER 381	3,94	2,93	0,853	-0,679	1,616	3,347	0,207	21,56	154,2	7,15
ER 386	4,37	8,64	38,13	-30,34	2,088	4,248	0,203	16,45	202,5	12,31
ER 388	4,52	13,6	142,5	-113,4	4,381	5,283	0,121	15,35	223,2	14,54
ER 396	5,55	9,37	45,76	-36,41	2,924	3,711	0,127	8,212	78,44	9,55
ER 399	6,11	7,93	5,880	-4,679	4,411	7,044	0,160	10,34	47,94	4,64
bis										
ER 400	6,28	0,79	5,618	-4,471	0,813	1,071	0,132	11,2	56,79	5,07
ER 402	6,47	1,22	4,029	-3,206	0,809	1,224	0,151	15,49	104	6,71
ER 403	6,64	2,38	11,28	-8,976	0,790	1,338	0,169	15,39	135,1	8,78
ER 406	7,06	3,76	15,62	-12,43	1,912	8,255	0,432	102,9	206	2,00
ER 407	7,33	15,2	59,24	-47,14	3,134	5,124	0,163	9,941	76,87	7,73
ER 203	7,79	6,80	39,28	-31,25	2,515	5,994	0,238	30,03	78,44	2,61
ER 206	8,38	3,10	11,16	-8,878	1,262	2,176	0,172	17	136,4	8,02
ER 213	9,03	7,76	31,10	-24,75	2,133	4,980	0,233	24,2	275,9	11,40
ER 216	9,40	15,9	107,4	-85,48	4,967	19,94	0,401	114,9	337,1	2,93
ER 218	9,71	9,11	24,14	-19,21	6,689	6,404	0,096	9,361	47,83	5,11
ER 221	10,00	5,73	24,92	-19,83	2,233	5,467	0,245	21,77	168,3	7,73
ER 224	10,41	9,55	34,20	-27,22	3,226	6,775	0,210	18,22	74,43	4,09



**Tableau 39: Mesures de géochimie inorganique en éléments majeurs pour la coupe d'Erfoud**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en % des concentrations en éléments majeurs.

N° éch.	Altitude (m)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	K (%)	Ti (%)
ER 381	3,94	4,363	1,686	1,239	0,125	0,440	32,67	0,067	0,389	0,077
ER 386	4,37	4,228	2,131	3,293	0,129	0,737	31,20		0,289	0,088
ER 390	4,91	5,023	1,508	1,675	0,182	0,526	32,21		0,341	0,096
ER 393	5,19	5,411	2,929	5,177	0,091	0,981	28,09		0,307	0,110
ER 396	5,55	5,932	1,886	2,367	0,145	0,576	30,69		0,358	0,100
ER 399 bis	6,11	4,588	1,487	0,936	0,113	0,492	32,95	0,072	0,426	0,059
ER 400	6,28	0,716	0,501	0,546	0,125	0,541	37,32		0,143	0,026
ER 402	6,47	0,816	0,408	0,732	0,221	0,411	37,35		0,112	0,020
ER 403	6,64	6,267	2,354	1,019	0,113	0,568	30,53	0,131	0,696	0,128
ER 404	6,79	4,200	1,381	1,129	0,218	0,514	32,75	0,063	0,359	0,060
ER 406	7,06	3,951	1,373	1,985	0,106	0,610	32,68		0,266	0,063
ER 407	7,33	6,065	1,578	3,078	0,457	0,557	30,44		0,188	0,059
ER 201	7,44	4,557	2,118	4,170	0,308	0,896	30,06	0,053	0,195	0,061
ER 203	7,79	4,747	1,018	1,776	0,208	0,511	32,95		0,122	0,049
ER 206	8,38	4,316	1,793	1,132	0,239	0,476	32,76	0,076	0,402	0,065
ER 209	8,69	4,938	2,818	1,506	0,128	0,573	31,29	0,143	0,569	0,104

**Tableau 40: Mesures de géochimie inorganique en éléments traces pour la coupe d'Erfoud**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations de certains éléments traces.

N° éch.	Altitude (m)	As (ppm)	Ba (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cs (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
ER 381	3,94	2,486	68,75	2,652	17,56	0,807	15,84		19,49	4,088	236,2	2,153	0,342	28,94	16,04	26,28
ER 386	4,37	2,155	64,02	5,950	27,08	0,703	9,834		36,42	8,389	208,8	2,378	0,398	50,62	31,58	27,43
ER 390	4,91	2,998	87,13	3,977	26,85	0,889	28,95	1,227	23,25	28,111	230,3	2,403	0,455	65,46	25,88	29,32
ER 393	5,19	5,928	65,16	7,770	21,58	0,737	10,57		40,67	9,673	209,0	3,799	0,435	102,40	38,18	42,65
ER 396	5,55	2,470	66,22	3,476	23,07	0,761	14,99		20,38	24,973	254,7	2,523	0,537	89,60	31,37	32,68
ER 399	6,11	24,91	68,83	20,95	12,48	0,711	37,89	0,762	49,45	32,899	217,8	1,555	0,897	47,61	81,72	23,25
bis																
ER 400	6,28	13,35	34,96	9,724	8,166	0,290	14,38	7,014	18,94	10,732	227,7	0,635	5,173	46,54	11,23	7,446
ER 402	6,47	12,01	67,26	4,240	7,035	0,364	6,391	6,482	18,22	15,963	290,5	0,563	3,464	22,97	69,50	5,997
ER 403	6,64	8,568	142,3	4,764	31,82	1,320	25,79	26,34	30,41	9,893	180,4	3,043	7,561	86,44	25,41	39,36
ER 404	6,79	15,05	90,64	9,892	18,36	0,810	28,64	3,092	39,58	26,050	235,4	1,513	12,850	140,80	34,82	19,73
ER 406	7,06	18,45	45,73	6,713	19,32	0,587	22,95	1,532	31,93	6,904	216,0	1,607	6,992	108,10	43,71	20,25
ER 407	7,33	5,064	133,0	5,404	18,18	0,505	13,73	0,586	24,52	13,913	237,4	1,602	0,471	50,71	64,03	22,19
ER 201	7,44	11,85	57,50	6,113	18,24	0,504	7,268		25,57	7,877	226,8	1,871	0,484	69,76	55,53	22,84
ER 203	7,79	2,515	54,40	3,472	9,986	0,296	13,87		15,64	1,900	215,7	1,347	0,291	23,06	35,40	19,74
ER 206	8,38	27,83	160,7	24,90	15,69	1,535	51,44	2,689	30,58	61,942	203,4	2,147	0,320	22,54	23,38	20,26
ER 209	8,69	2,623	88,05	5,726	22,64	1,061	7,097		18,38	3,165	221,2	3,544	0,349	27,68	21,54	24,70

**Tableau 41: Mesures de géochimie inorganique en terres rares pour la coupe d'Erfoud**

Pour chaque échantillon, ont été reportées la position stratigraphique (altitude en mètres) ainsi que les valeurs en ppm des concentrations des terres rares.

N° éch.	Altitude (m)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
ER 381	3,94	12,11	22,41	2,763	10,90	2,265	0,591	2,281	0,333	1,938	0,372	1,030	0,149	0,969	0,152
ER 386	4,37	15,39	25,08	3,447	14,00	2,917	0,672	2,769	0,432	2,549	0,499	1,402	0,207	1,382	0,209
ER 390	4,91	14,59	26,29	3,239	12,88	2,842	0,711	2,953	0,441	2,523	0,491	1,320	0,188	1,218	0,182
ER 393	5,19	19,05	33,76	4,600	18,85	4,148	0,854	3,946	0,573	3,241	0,617	1,708	0,255	1,622	0,245
ER 396	5,55	20,49	39,05	5,663	24,34	6,093	1,410	6,326	0,883	4,672	0,843	2,113	0,273	1,697	0,257
ER 399	6,11	12,09	19,92	3,052	13,06	3,271	0,615	3,430	0,525	2,971	0,559	1,541	0,225	1,502	0,241
bis															
ER 400	6,28	4,197	7,281	1,019	4,161	1,081	0,298	1,219	0,170	0,944	0,188	0,511	0,075	0,484	0,072
ER 402	6,47	4,883	8,132	1,332	5,703	1,352	0,379	1,452	0,212	1,205	0,238	0,619	0,087	0,539	0,081
ER 403	6,64	15,13	23,82	3,180	12,20	2,268	0,495	1,968	0,320	2,008	0,413	1,252	0,198	1,406	0,222
ER 404	6,79	12,27	19,94	3,470	14,85	3,518	0,850	3,795	0,556	3,130	0,598	1,602	0,226	1,501	0,224
ER 406	7,06	17,16	27,41	4,868	21,70	5,326	1,341	6,141	0,929	5,301	0,993	2,533	0,343	2,171	0,320
ER 407	7,33	17,39	29,95	4,149	17,74	4,533	1,127	5,516	0,867	5,106	1,004	2,790	0,410	2,778	0,425
ER 201	7,44	18,86	36,20	5,493	24,33	6,321	1,543	7,134	1,105	6,440	1,243	3,344	0,482	3,248	0,485
ER 203	7,79	8,229	11,23	1,765	7,217	1,614	0,444	1,741	0,278	1,689	0,332	0,948	0,139	0,920	0,135
ER 206	8,38	11,70	17,91	2,981	12,21	2,649	0,616	2,438	0,376	2,204	0,417	1,154	0,168	1,136	0,171
ER 209	8,69	17,34	27,73	4,128	16,30	3,226	0,694	2,711	0,414	2,406	0,464	1,338	0,198	1,350	0,210

**Tableau 42: Minéralogie des argiles pour la coupe d'Erfoud**

Pour chaque échantillon, ont été reportés la position stratigraphique (altitude en mètres), le pourcentage des principaux minéraux argileux, illite, chlorite, kaolinite, smectite, et minéraux interstratifiés (IS) et la valeur de l'indice de cristallinité de l'illite standardisée.

N° éch.	Altitude (m)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (%)	Smectite (%)	IS (%)	CIS
ER 364	1,42	18,3	65,1	15,1	1,4	0,0	0,698
ER 370	2,03	43,1	42,6	13,6	0,0	0,7	0,539
ER 377	3,10	10,1	80,6	8,2	0,0	1,1	0,298
ER 384	4,23	39,0	33,1	22,8	1,6	3,4	0,470
ER 391	5,01	27,7	47,0	22,5	1,6	1,2	0,654
ER 205	8,23	16,3	64,5	17,9	1,1	0,2	0,232
ER 212	8,87	38,3	39,4	20,9	0,0	1,4	0,518
ER 219	9,81	16,7	58,8	19,5	4,4	0,6	0,545
ER 225	10,62	12,7	77,9	7,9	1,0	0,4	0,437

## **Beringhausen Tunnel**

Ci-contre sont reportés en regard de la colonne lithologique, la biostratigraphie de la coupe de Beringhausen Tunnel (d'après Schülke et al., 2003), les numéros de bancs, et la position des échantillons étudiés. Les horizons Kellwasser inférieur et supérieur sont notés respectivement LKW et UKW.

La photo A représente la base de la coupe de Beringhausen Tunnel. L'horizon Kellwasser inférieur est observé au sommet de cette photo. Il correspond au banc 9.

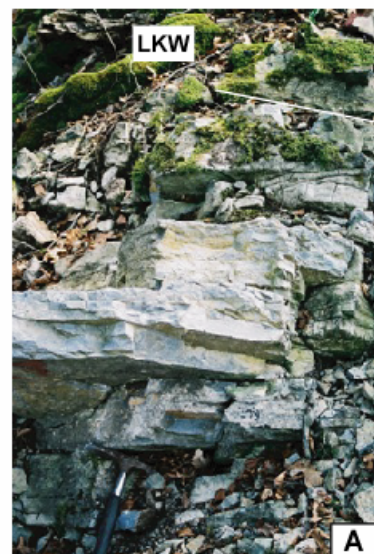
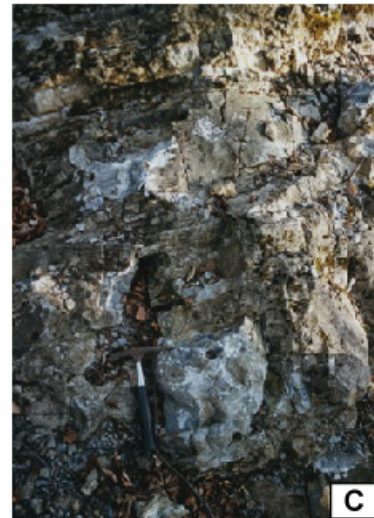
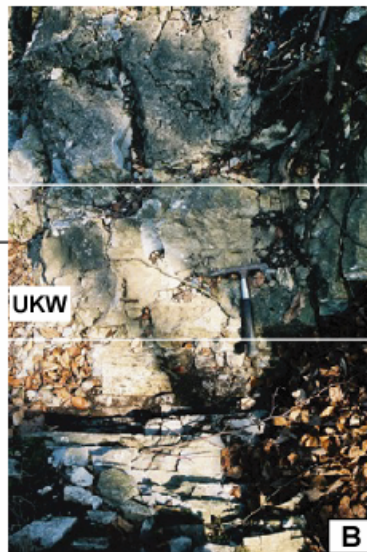
La photo B détaille l'horizon Kellwasser supérieur et la limite F/F.

La photo C montre la base du Famennien inférieur.

# BERINGHAUSEN TUNNEL

Zone à conodontes	N° de bancs	Echelle (m)	N° d'échantillon	Colonne lithologique
Early <i>margi-nifera</i>	73		BE 110	
	66		BE 105	
<i>romboi-dea</i>	64	18	BE 100	
	60		BE 095	
	58		BE 090	
	56		BE 085	
Late <i>crepida</i>	53			
	51	16	BE 080	
	48		BE 075	
	46		BE 070	
	42			
Middle <i>crepida</i>	38	14	BE 065	
	36		BE 060	
	32		BE 055	
	30		BE 050	
	28		BE 045	
Early <i>crepida</i>	26	12	BE 040	
	24		BE 035	
	22			
	20		BE 030	
	16		BE 025	
Late <i>triangularis</i>	13	10	BE 020	
	11			
E. M.	8		BE 015	
	7b		BE 010	
	5b		BE 005	
<i>lingui-formis</i>	4b	8		UKW
	4a		BE 205	
	2		BE 210	
	-1		BE 215	
Late <i>thenana</i>	-6		BE 220	
	-9		BE 225	
	-15		BE 230	
	-19	4	BE 235	
	28a		BE 240	
			BE 245	
			BE 250	
<i>jamieae</i>	0			

Frasnien Famennien



## **Aeketal**

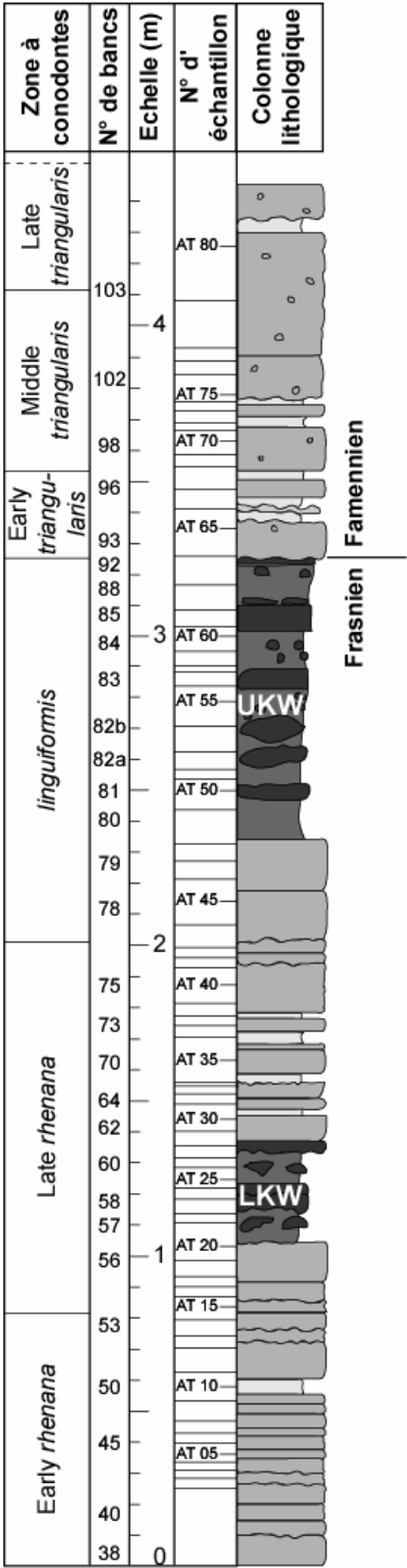
Ci-contre sont reportés en regard de la colonne lithologique, la biostratigraphie de la coupe d'Aeketal (d'après Schindler, 1990), les numéros de bancs, et la position des échantillons étudiés. Les horizons Kellwasser inférieur et supérieur sont notés respectivement LKW et UKW.

La photo A représente la coupe d'Aeketal à l'affleurement.

La photo B détaille l'alternance marno-calcaire de l'horizon Kellwasser inférieur.

La photo C montre l'affleurement de l'horizon Kellwasser supérieur.

# AEKETAL





## Hühnertal

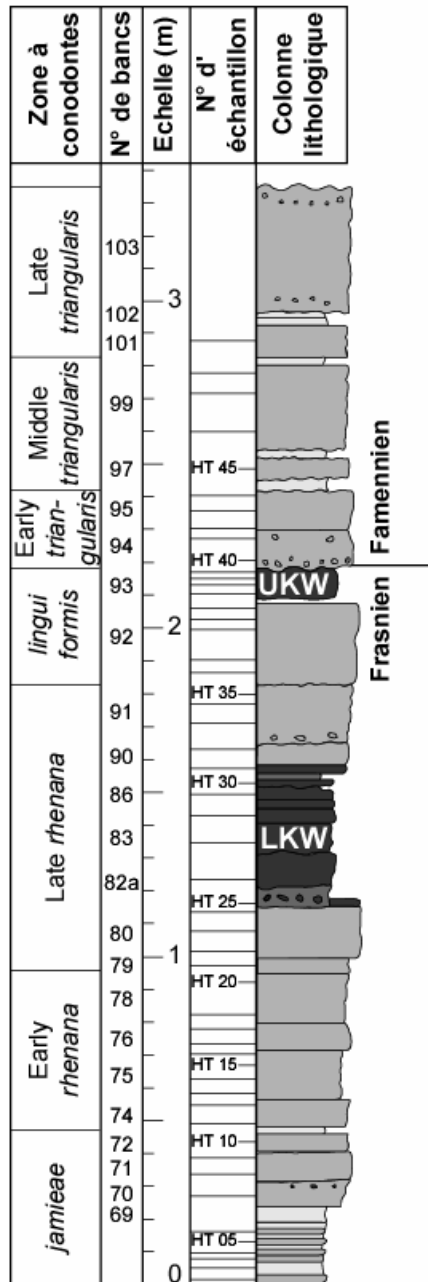
Ci-contre sont reportés en regard de la colonne lithologique, la biostratigraphie de la coupe d'Hühnertal (d'après Schindler, 1990), les numéros de bancs, et la position des échantillons étudiés. Les horizons Kellwasser inférieur et supérieur sont notés respectivement LKW et UKW.

La photo A représente la coupe d'Hühertal à l'affleurement.

La photo B détaille l'alternance marno-calcaire de l'horizon Kellwasser inférieur.

La photo C montre l'affleurement de l'horizon Kellwasser supérieur.

# HÜHNERTAL



## **Kellwassertal**

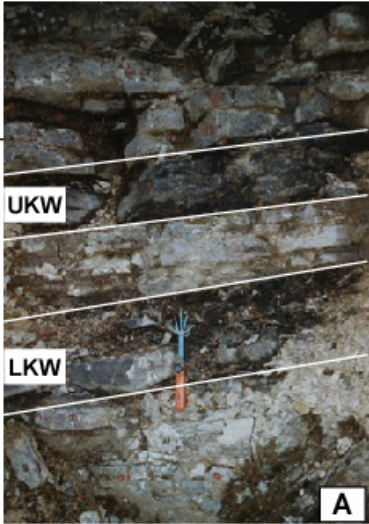
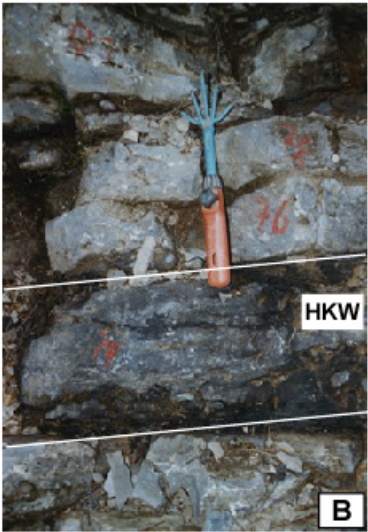
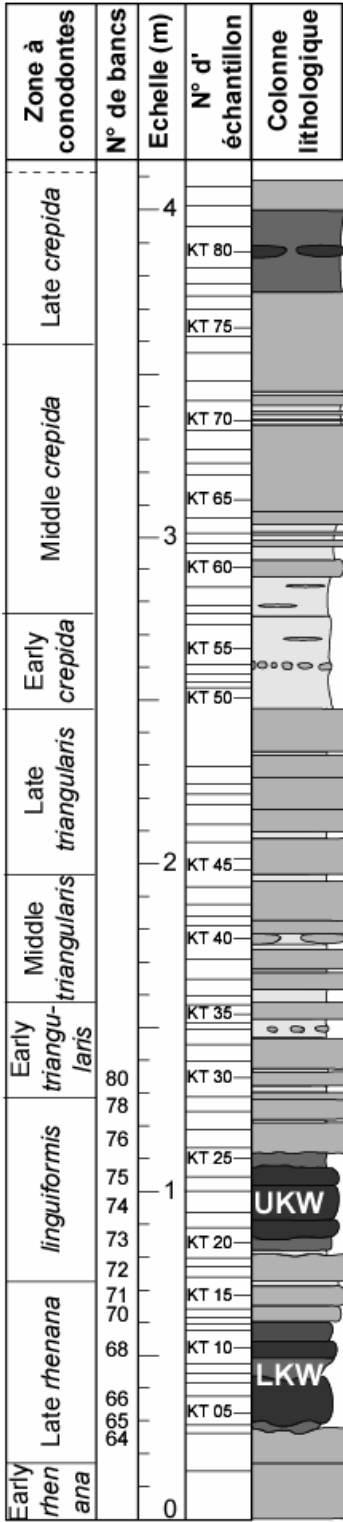
Ci-contre sont reportés en regard de la colonne lithologique, la biostratigraphie de la coupe de Kellwassertal (d'après Schindler, 1990), les numéros de bancs, et la position des échantillons étudiés. Les horizons Kellwasser inférieur et supérieur sont notés respectivement LKW et UKW.

La photo A est centré sur les deux horizons Kellwasser, qui sont principalement composé de bancs calcaires.

La photo B détaille l'horizon Kellwasser supérieur.

La photo C représente la coupe de Kellwassertal à l'affleurement.

# KELLWASSERTAL



## Anajdam

Ci-contre sont reportés en regard de la colonne lithologique, la biostratigraphie de la coupe d'Anajdam (d'après Lazreq, 1999), les numéros de bancs, et la position des échantillons étudiés. Les horizons Kellwasser inférieur et supérieur sont notés respectivement LKW et UKW.

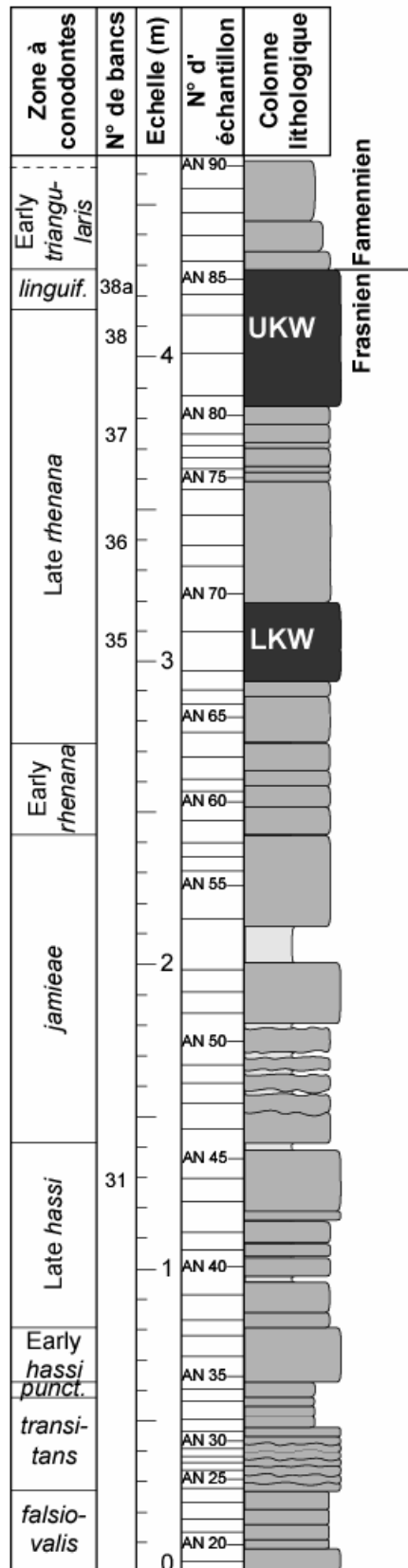
La photo A représente la coupe d'Anajdam à l'affleurement.

La photo B est centrée sur les deux horizons Kellwasser, qui sont composé de bancs calcaires.

La photo C détaille l'horizon Kellwasser supérieur.



# ANAJDAM



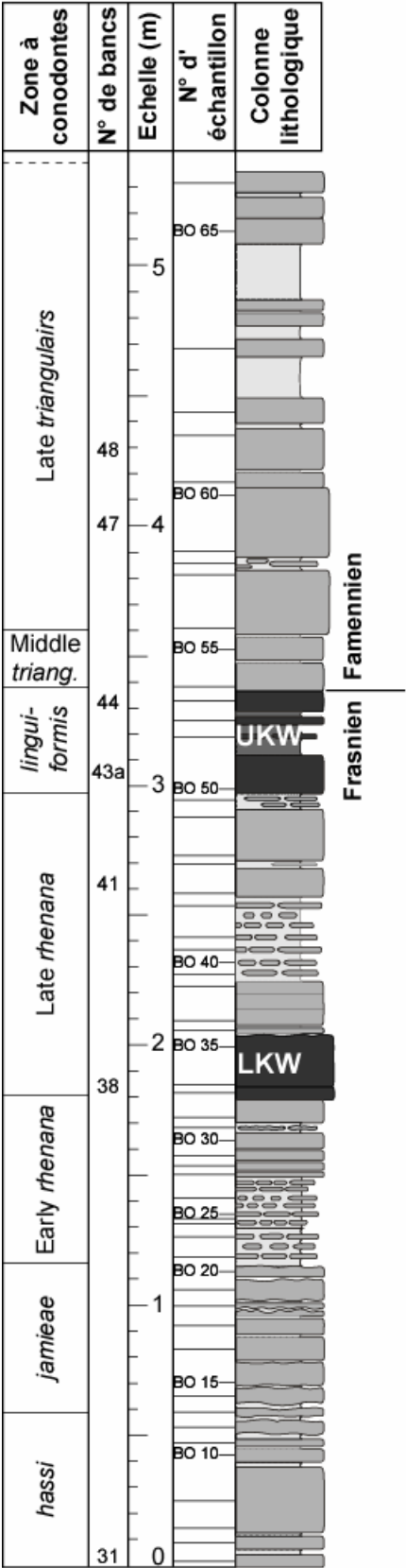
## **Bou-Ounebdou**

Ci-contre sont reportés en regard de la colonne lithologique, la biostratigraphie de la coupe d'Anajdam (d'après Lazreq, 1999), les numéros de bancs, et la position des échantillons étudiés. Les horizons Kellwasser inférieur et supérieur sont notés respectivement LKW et UKW.

La photo A représente la coupe de Bou-Ounebdou à l'affleurement.

La photo B représente l'horizon Kellwasser supérieur.

# BOU-OUNEBDOU





## Erfoud

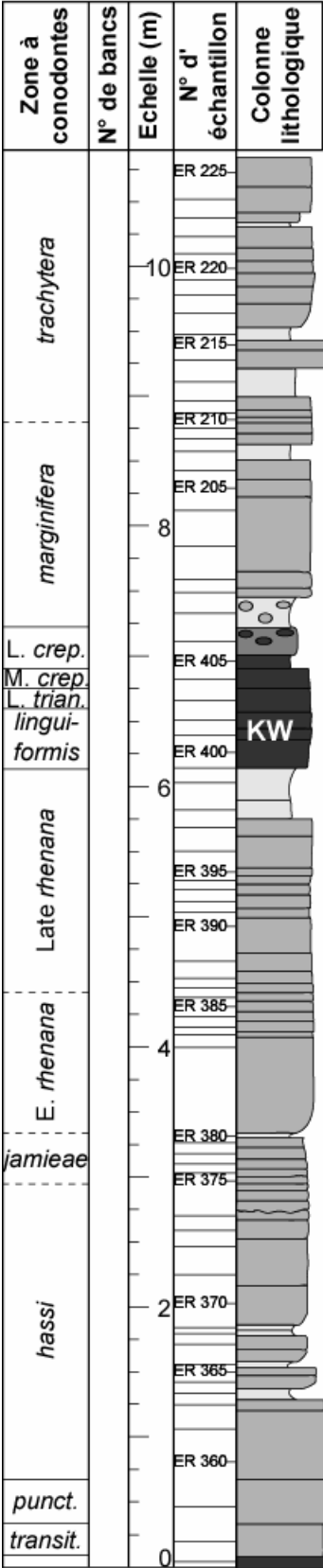
Ci-contre sont reportés en regard de la colonne lithologique, la biostratigraphie de la coupe d'Erfoud, les numéros de bancs, et la position des échantillons étudiés. L'horizon Kellwasser est noté KW.

La photo A représente les bancs calcaire du Frasnien moyen (zone à *rhénana*)

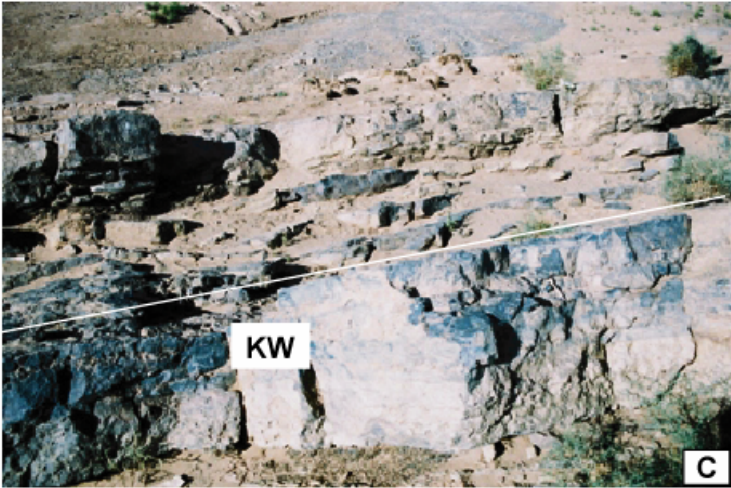
La photo B représente le sommet du Frasnien supérieur et la base de l'horizon Kellwasser.

La photo C montre l'horizon Kellwasser ainsi qu'une partie des bancs calcaires du Famennien.

ERFOUD



Frasnien Famennien





## **ANNEXE 2**



# **Sedimentology and diagenesis of the sections around the Frasnian-Famennian boundary in Eastern Anti-Atlas (Morocco)**

Abderrazak El Albani<sup>1\*</sup>, Laurent Riquier<sup>2</sup>, Nicolas Tribovillard<sup>2</sup>,  
Olivier Averbuch<sup>2</sup>, Johann Medina<sup>3</sup>, Sarah Aboussalam<sup>4</sup>, Lahcen Baidder<sup>5</sup>

<sup>1</sup> *Université de Poitiers, UMR 6532, Hydrasa, UFR, SFA, Bat. Sciences Naturelles,  
40, Avenue du Recteur Pineau, 86022, Poitiers Cedex, France*

<sup>2</sup> *Université Lille 1, UFR des Sciences de la Terre, UMR 8110, Bâtiment SN5,  
59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France*

<sup>3</sup> *18, rue des Grand Près, Chasseneuils, 86360 France*

<sup>4</sup> *Geologisch Paläontologisches Institut, Wilhelms-Universität, 48149, Muenster, Germany*

<sup>5</sup> *Faculté des Science Aîn Chock, B.P 5366 Maarif, 20100 Casablanca, Morocco*

**\* Corresponding author:**

Université de Poitiers, UMR 6532, Hydrasa, UFR, SFA, Bat. Sciences Naturelles  
40, Avenue du Recteur Pineau, 86022, Poitiers Cedex, France.

Tel: +(33) 5-49-45-39-26

Fax: +33-5-49-45-42-41

E-mail address: [Abder.Albani@univ-poitiers.fr](mailto:Abder.Albani@univ-poitiers.fr)

## ABSTRACT

The Upper Devonian deposits in the shallow sedimentary basin of Tafilalt (Morocco) called commonly “Tafilalt Platform”, exhibit numerous signs of reduced sedimentation, omission, erosion and in situ reworking, in combination with synsedimentary cementation. All the studied sections (Bou Techrafine, Jebel Erfoud and Ihers) showing traces of condensation such as hard grounds and reworked concretions. Hard grounds and stromatolitic iron crust developed dominantly on shallow carbonate ramps, while reworked concretion levels and shell lags are characteristic of offshore limestone of the Kellwasser levels. These prominent marker beds occur throughout much of the Tafilalt Platform. All these condensation horizons are interpreted as the preserved relicts of transgressive pulses. Such pulses were possibly controlled by eustatic sea-level rises. The diagenesis intensity, reconstructed on the ground of clay mineralogy, allows to locate the studied sections between the late diagenesis grade and the anchizone.

# INTRODUCTION

The Frasnian-Famennian (F-F) boundary is known as one of five major biological crisis of the Earth history (Streel et al. 2000; McGhee 2001). Major environmental modifications occurred during this period in several locations in the world. Platform carbonate productivity crisis is illustrated by disappearance of coral (Copper, 2002) and increased bathymetry on platform settings (Racki, 1999b), leading to the deposition of organic-matter rich intervals represented by the Kellwasser levels (Schindler, 1990). These bioclastic levels are generally rich in organic matter, which indicates the onset of reducing conditions and enhanced biological productivity (Becker, 1993; Tribovillard et al., 2004; Riquier et al., 2005). Positive excursions of  $\delta^{13}\text{C}$  (Joachimski and Buggisch, 1991; Joachimski et Buggish, 1993) corroborate this hypothesis. House (2002) suggests an implication of orbital forces corresponding to the Milankovitch cyclicity. Sea-level changes could be an alternative explanation for this biological crisis (Hallam and Wignall, 1999), suggesting a transgression during the F-F transition in south of Morocco and south of Poland and regression in Euramerica and south China. Nevertheless, regression is most often put forward (Johnson et al., 1985; Sandberg et al., 2002).

The Moroccan Hercynian chains are located in the northern part of the West African craton. During the Paleozoic, this craton was still stable, limiting two domains: the Mesetian (oriental and occidental Meseta and chains of Atlas) and the Anti-Atlas domain (**Figure 1**). The studied sections (Bou-Techrafine, Ihers, Erfoud) are located in the eastern part of the Anti-Atlas domain, within the Tafilalt Platform. This platform extends on 80 km from the north to the south and 30 to 40 km from the west to the east. Low thickness and condensed sedimentation are observed in the Anti-Atlas sections.

This study is mainly based on sedimentological field observations during several field seasons, on the microfacies analysis of thin-sections and on clay mineralogy. The aims of this work are :

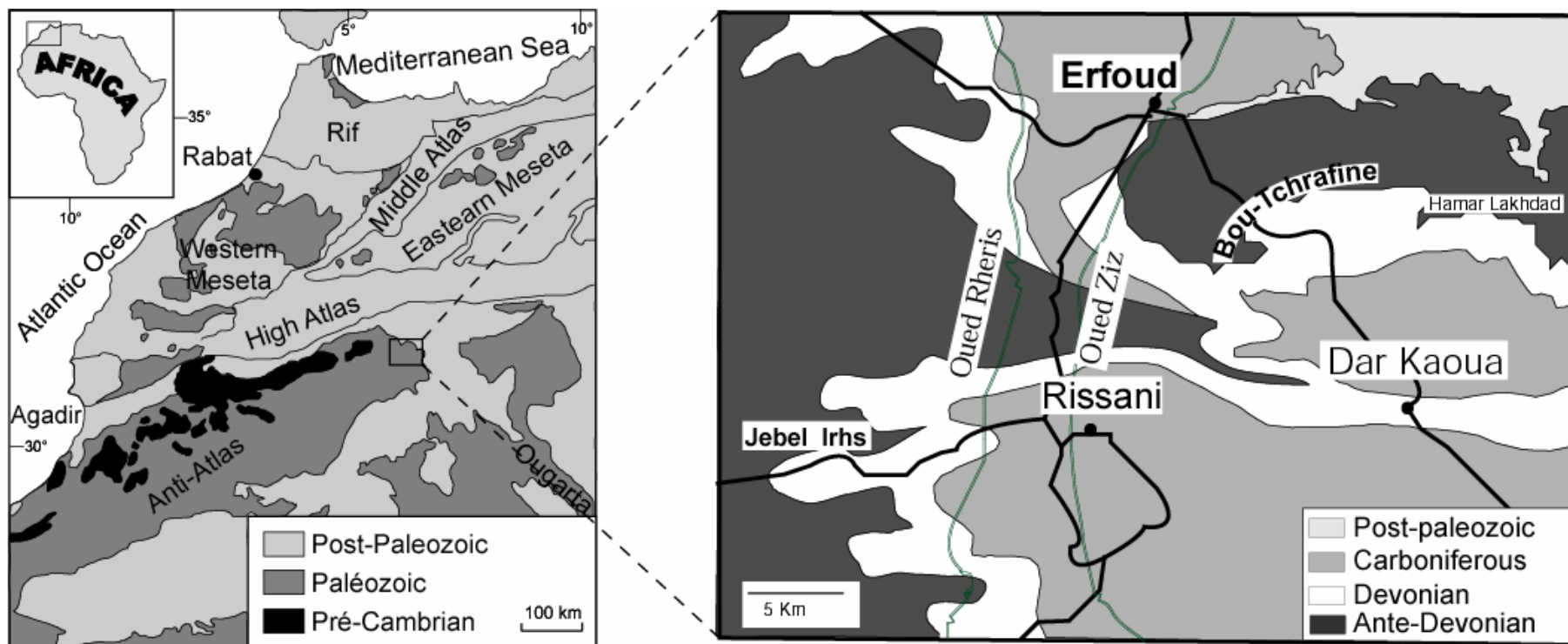
- (1) to understand the relationship between the palaeoenvironmental parameters (i.e sea-level) and the change of sedimentary facies around the F-F boundary, based on the Jebel Erfoud, Bou Techrafine and Ihers sections,
- (2) to discuss the trace of condensation (i.e. hard ground) and reworking of concretions,
- (3) to integrate the data from sedimentary successions and geothermal gradients using Index of Illite Crystallinity (IC).



# 1. MATERIALS AND METHODS

Precise data on lithofacies, microfacies, thickness, sedimentary structures, and fossil assemblages have been recovered from the Bou-Techrafine (BT), Jebel Erfoud (ER) and Ihls (IH) sections. 120 samples picked throughout the sections form the basis for sedimentological investigations.

Clay mineral associations have been studied in Lille University using X-ray diffraction on oriented mounts. Deflocculation of clays was achieved by successive washing with distilled water after decarbonation of the crushed rock with 0.2 N HCl. The clay fraction (less than 2 microns particles) was separated by sedimentation and centrifugation (Brown & Brindley, 1980). X-ray diagrams were obtained using a Philips PW 1730 diffractometer with  $\text{CuK}\alpha$  radiations and Ni filter. A tube voltage of 40 kV and a tube current of 25 mA were utilised. Three X-ray diagrams were performed, after air-drying, ethylene-glycol solvation and heating at 490 °C during 2 hours. The goniometer scanned from 2.5° to 28.5° 2 $\theta$  for air-dried and glycol-solvated conditions and from 2.5 to 14.5 ° 2 $\theta$  for heating conditions. The identification of clay minerals was made according to the position of the (00l) series of basal reflections on the three X-ray diagrams (Reynolds, 1980; Moore and Reynolds, 1989).



**Figure 1.** Locality and geological map of the study area.

## 2. RESULTS

### *2.1 Facies, sedimentary structures and depositional environments*

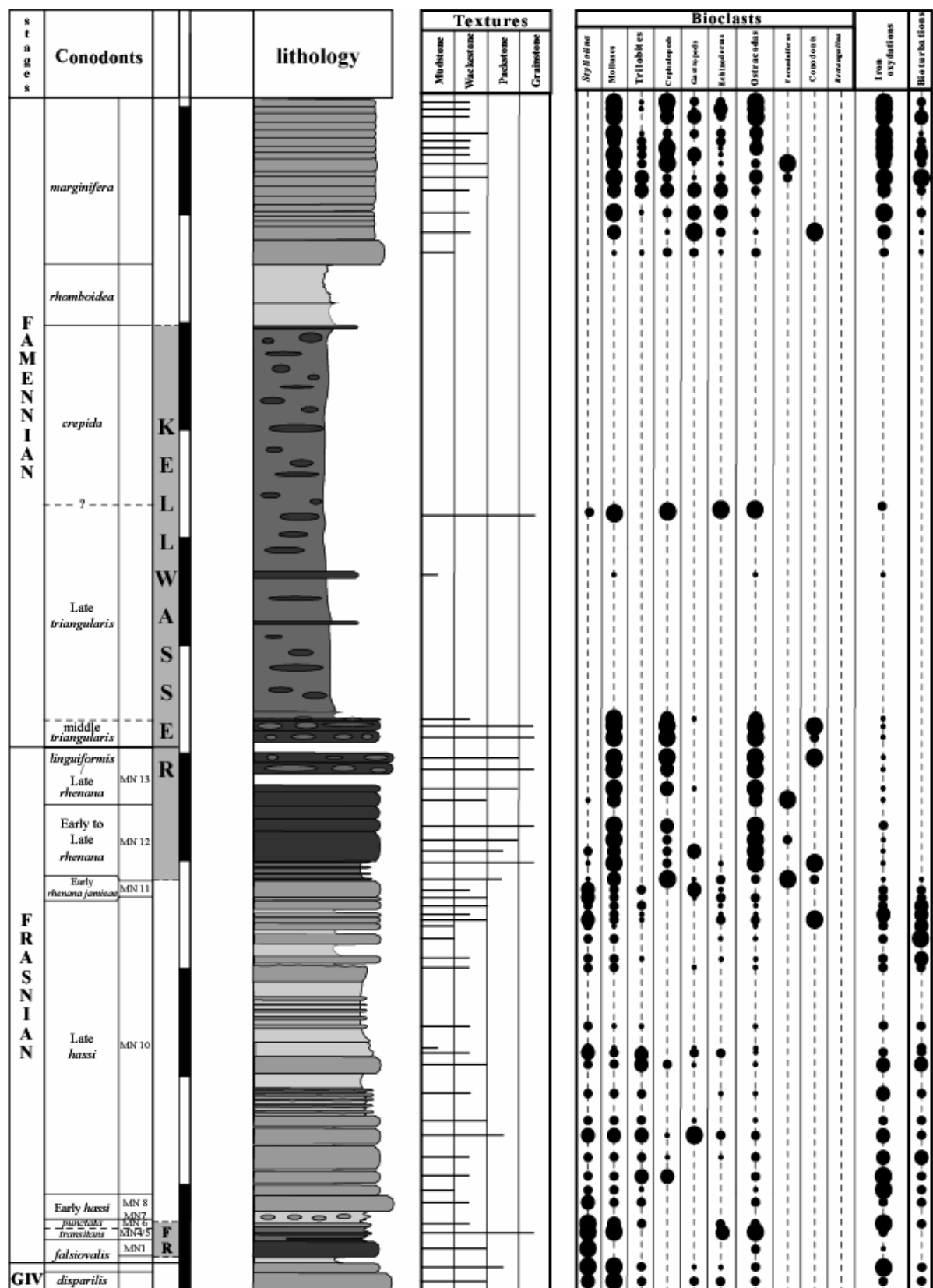
In the carbonate successions of the sections studied, the geometry and the thickness of the lithological units vary. Within shale-limestone alternations, limestones are commonly composed of wackestone, rudstone, packstone and grainstone showing a high concentration of bioclasts, hard ground and concretions (**Figure 2, 3 and 4**).

Macro- and microfacies analysis of the sections reveals five lithofacies types: (1) coarse bioclastic limestone (packstone to grainstone) (**Figure 5A**), (2) wackestone, (3) shale (**Figure 5B**), (4) limestone concretions (**Figure 5C, D**) and (5) hard ground levels (**Figure 5E**). These lithofacies correspond to a ramp zonation from the shoreface to the lower offshore.

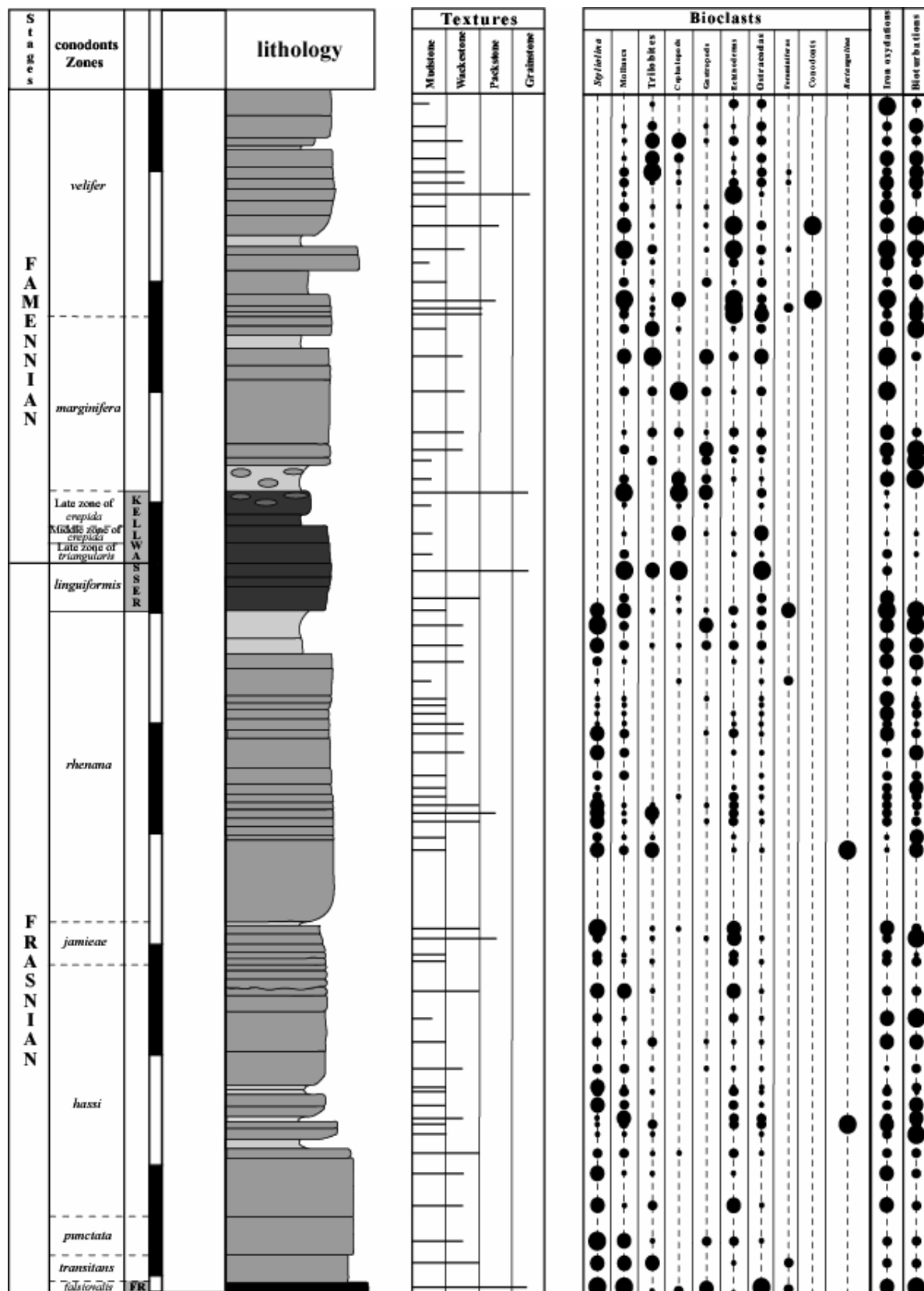
#### 2.1.1 Lithofacies type 1

Microfacies range from wackestones, packstones to grainstones (**Figure 5A, B**). Dominant components include ammonoid, bivalves, crinoid ossicles, tentaculitid, styliolinid brachiopods, ostracods, trilobites, gastropods, conodonts and foraminifera. Some beds are almost entirely composed of disarticulated, randomly oriented, and fragmented bivalves elements. Grain size is homogeneous, although normal grading appears with interspersed levels of very fine bioclasts. The very fine lamination is generally observed near the ferruginous hard ground occasionally interlaced within this lithofacies.

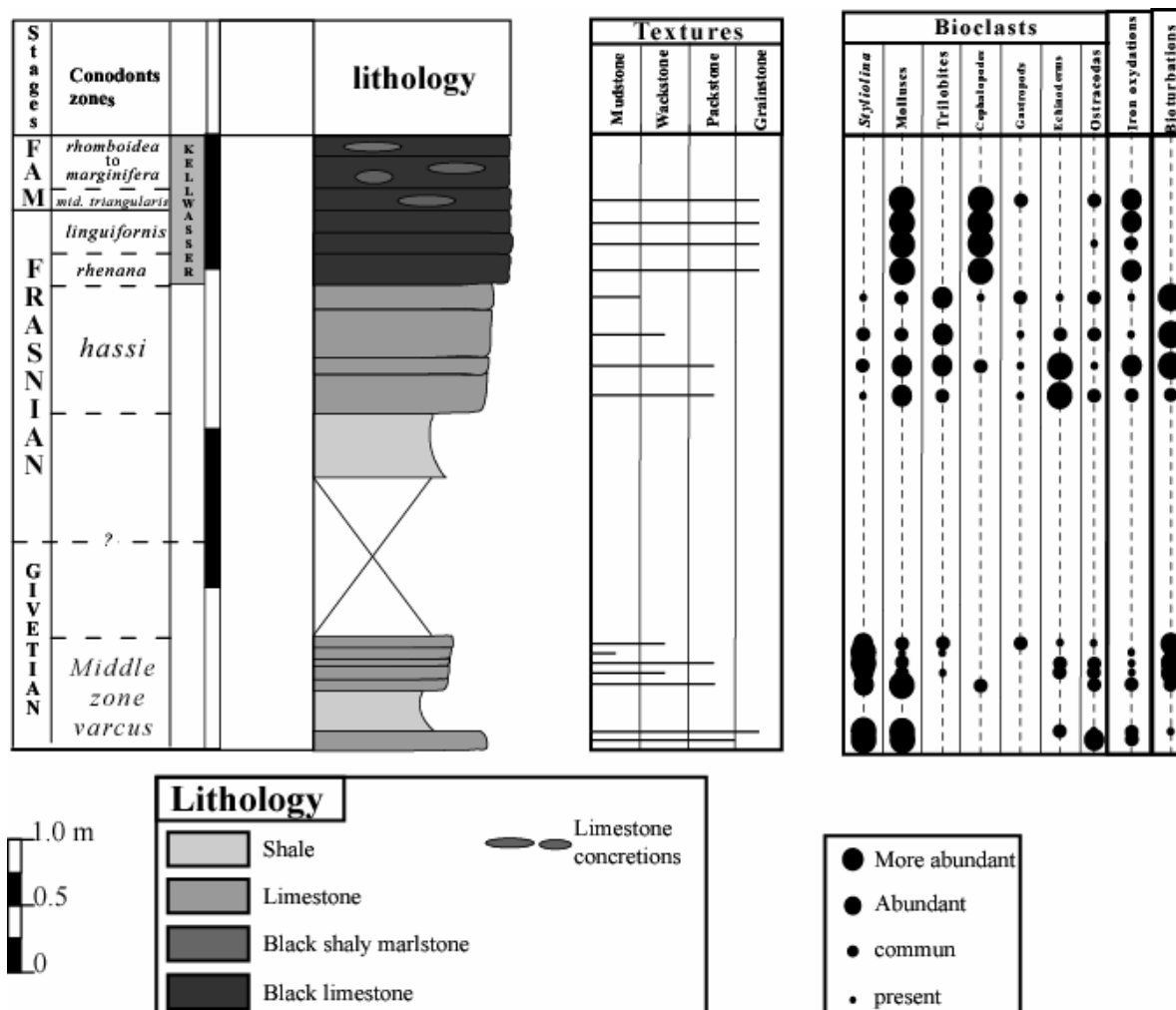
Two types of bioclastic limestones are observed (**Figure 6**): (a) Coarse bioclastic packstone beds exhibit, usually, signs of reduced sedimentation. Signatures of bioclasts condensation deposits are found throughout the Upper Devonian interval. A "proximal tempestite" environment around the zone of the fair-weather wave-base is indicated (Inden and Moore, 1983; Gawthorpe, 1986). (b) Medium- to small-sized skeletal fragments (matrix-supported) dominate in the lower part of the sections (**Figure 6**), suggesting a shoreface to upper offshore environment subject to storm swells (distal tempestites of Aigner, 1985).



**Figure 2.** Lithostratigraphy, biostratigraphy and microfacies of Bou-Techrafine section.



**Figure 3.** Lithostratigraphy, biostratigraphy and microfacies of Jebel Erfoud section.

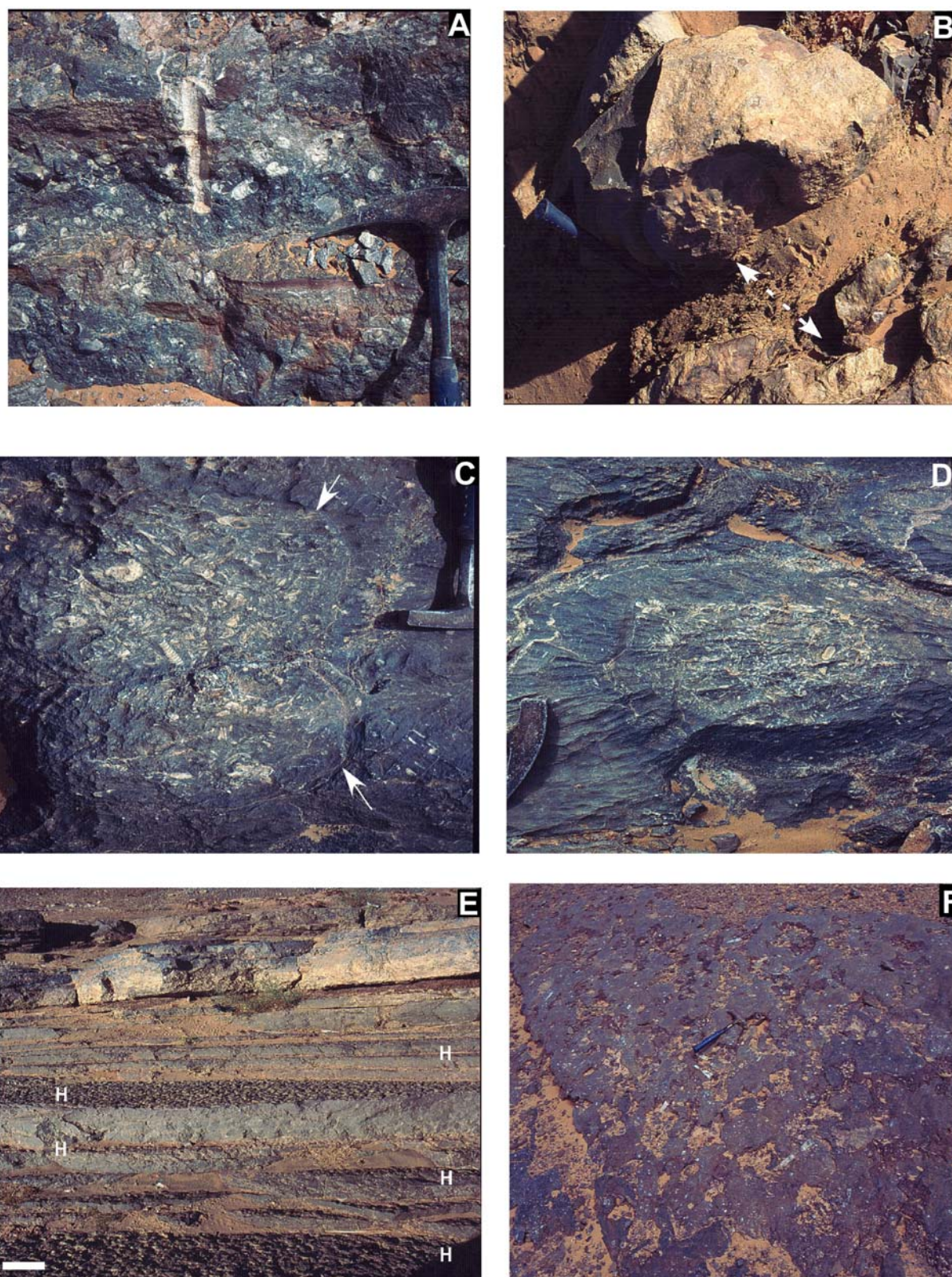


**Figure 4.** Lithostratigraphy, biostratigraphy and microfacies of Ihrs section.

### 2.1.2 Lithofacies type 2

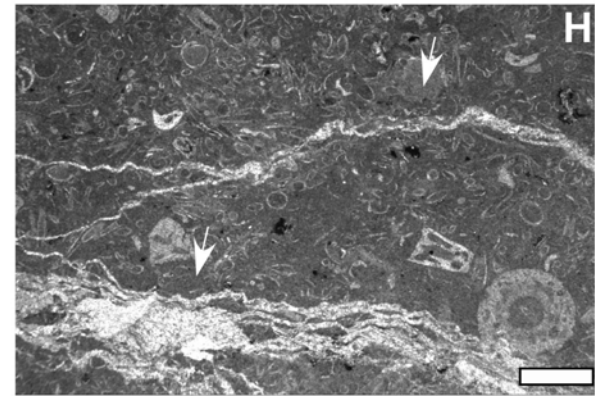
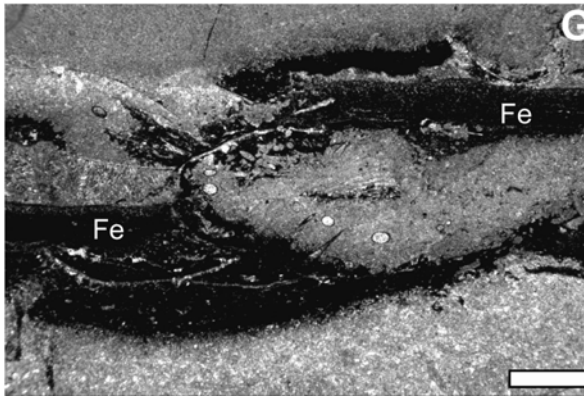
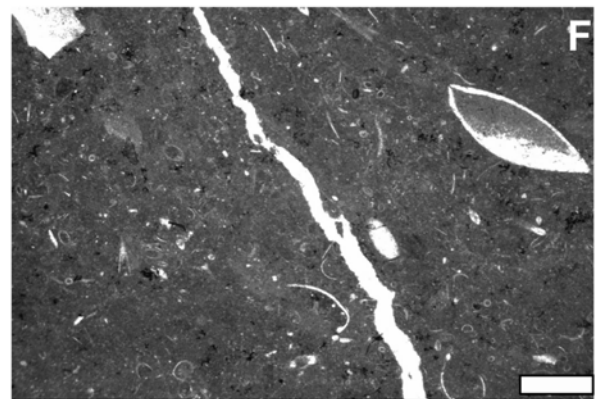
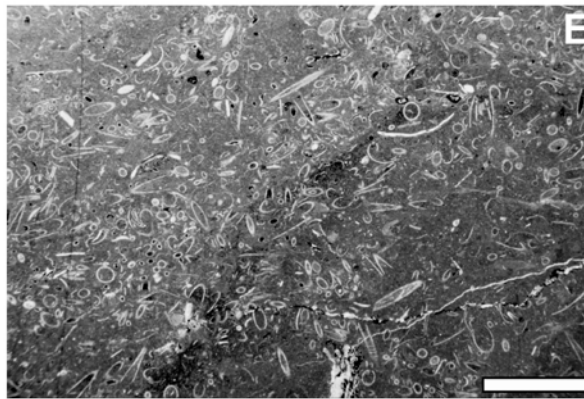
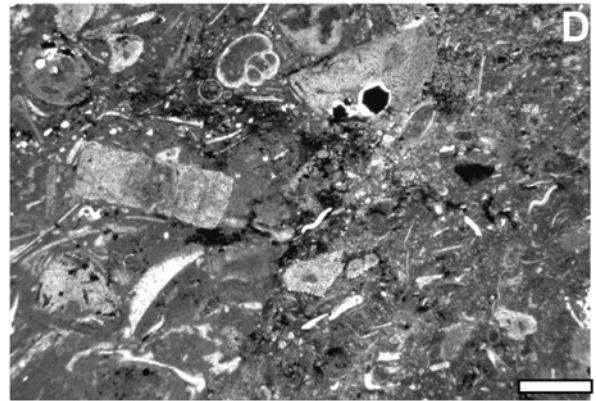
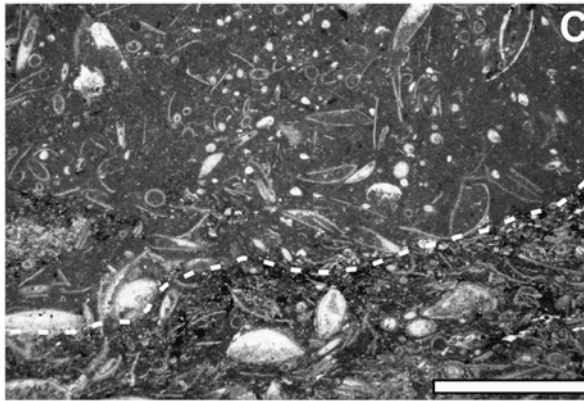
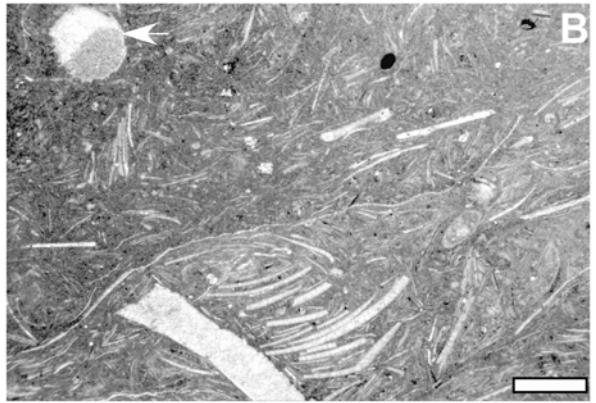
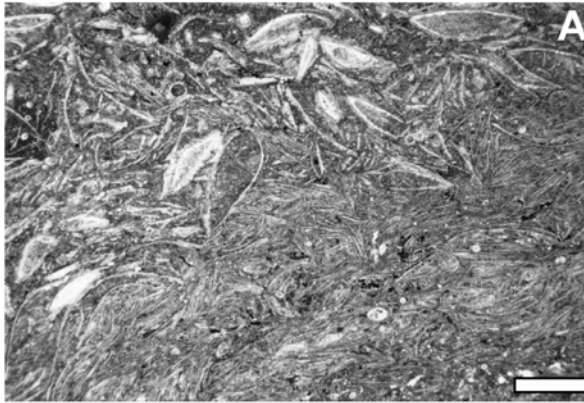
The lithofacies is composed of grey-coloured limestone, structureless wackestone to packstone with no evidence of reworking (**Figure 6C, D**). The carbonate layers are several centimeters thick and laterally (decimeter-scale) very consistent. Numerous faecal pellets are mixed with conodonts, ostracodes, tentaculitid, styliolinid, bivalves, and trilobites. These features indicate a transitional environment between lower and upper offshore in a quite setting.





**Figure 5.** Characteristic lithofacies of the studied sections (A) Black limestone mostly bioclastic. (B) illustrating shale limestone alternation. (C) Limestone concretions frequently observed within the Kellwasser levels. (D) details of limestone concretion. (E) Hard ground succession observed in the studied sections. (scale bar 20 cm). (F) Details of highly ferruginous hard ground surface







**Figure 6.** Photomicrographs of lithofacies types of the Upper Devonian sections. All photographs have been taken with plane polarized light. **(A, B)** Lithofacies 1; Poorly sorted bioclastic packstones and grainstones. Allochems are illustrated by crinoids, brachiopods and ostracods. Geopetal structure arrowed in the photomicrograph **(B)**. (scale bar 2 mm). **(C, D)** Lithofacies 2; poorly sorted limestone: fine- to medium-size of bioclastic material composed by crinoids, brachiopods, ostracods, stylolina, and trilobite. Irregular, erosional surface (dashed line) is observed in photomicrograph **(C)**. (scale bar 2 mm). **(E, F)** Lithofacies 4; concretion contains oriented bioclasts. Reversed geopetal structure (arrowed) is observed in some of concretions. Bioclastic components are disarticulated. (scale bar 1 mm). **(G, H)** Lithofacies 5; Ferruginous hard ground. Bacterial or cyanobacterial mats which precipitated ferric iron and produced stromatolitic crusts (arrowed). (scale bar 0.5 mm).

### 2.1.3 Lithofacies type 3

This facies is characterized by dark grey, light grey, and greenish shales with no evidence of reworking. Articulated skeletons of crinoids and ostracods are present (**Figure 6**). Two types of lithofacies occur in the shaly layers: (1) homogeneous shale and (2) shale; with fine parallel layers. Shale forms beds varying in thickness from 2 to 10 cm, averaging ca. 5 cm. Most of fauna found in this lithofacies are poorly preserved and are represented as isolated elements. This facies indicates an offshore environment below storm wave base.

### 2.1.4 Lithofacies type 4

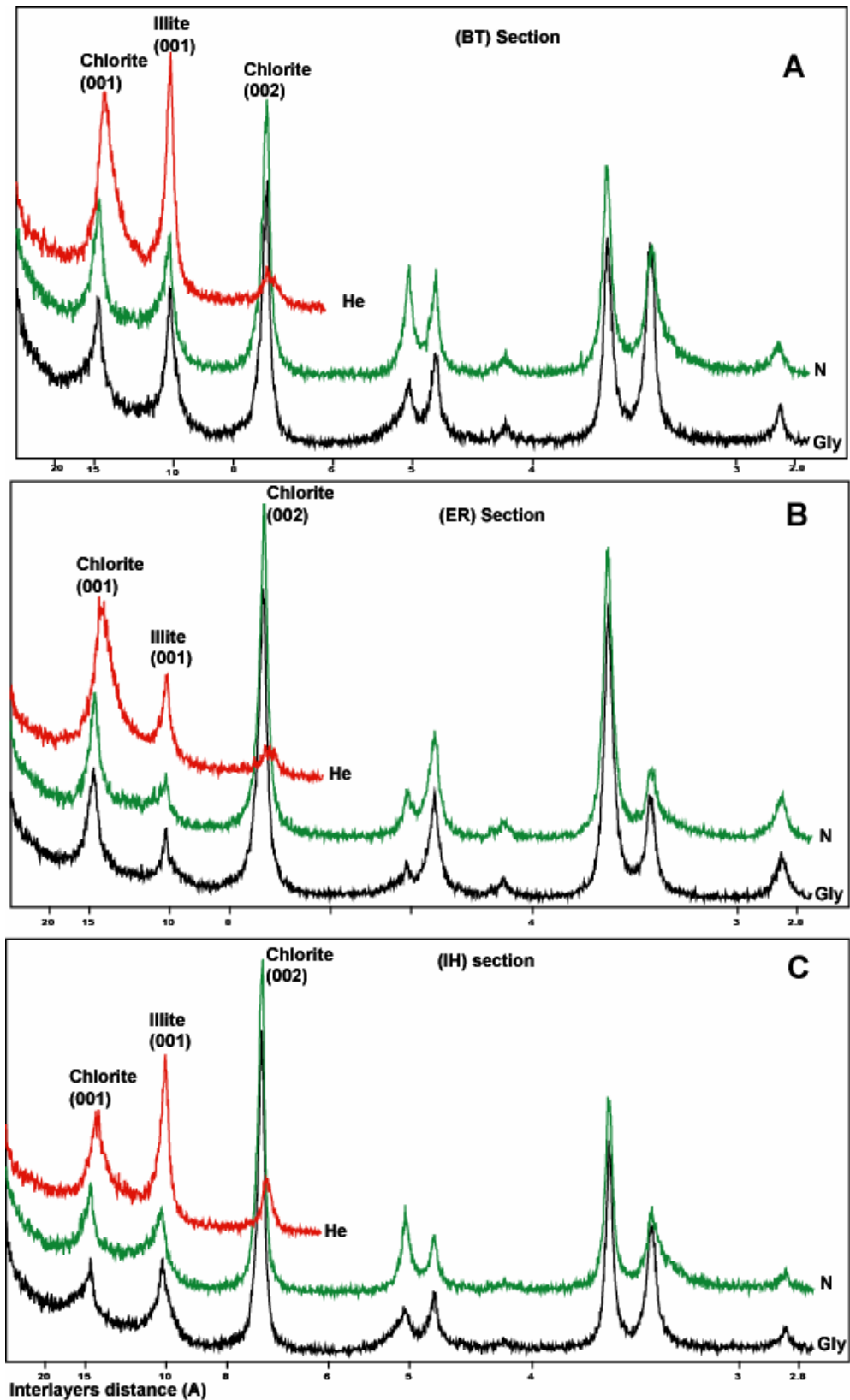
Several levels of carbonate concretions occur within the studied sections, mainly around the F-F boundary (**Figure 5C, D, Figure 6E, F**): They are dense flattened circular and laminated. The diameter of the concretions ranges from 2 cm to 1 m. Concretions are present in grey-black shale and limestone bed layers throughout the sections. Commonly, the concretions contain fossils (**Figure 5C, D, Figure 6E, F**), such as ammonoids, bivalves, ostracods, conodonts, brachiopods and trilobites. Most of the concretions lack organisms as nuclei. Fossils are located either on the surface, at the centre, or at the bottom of the concretions; they are always located at the same level within a layer. Concretions are generally associated with a few pyrite-rich horizons. However, pyrite is present in most layers near the F-F boundary, either disseminated or in nodular form. These concretions are indicative of low sedimentation rate and formed by early diagenetic process (Wendt et al., 1984; El Albani et al., 2001, 2002; Mozeley, 1996).

### 2.1.5 Lithofacies type 5

Hard grounds surface are observed in the all studied sections (**Figure 6G, H**). They correspond to condensed and bioturbated ferruginous levels (**Figure 5, 6**). Their occurrences correspond to highly condensed sedimentation, during a period of very low rate deposit. These hardground are characteristic of Upper Devonian sedimentation in Tafilalt Platform.

## ***2.2 Clay mineralogy results***

X-ray diffraction of the clay-size fraction  $<2\ \mu\text{m}$  of 31 selected samples shows the presence of chlorite (mean = 40%) and illite (mean = 45%) (**Figure 7**). No chlorite-smectite mixed layers nor kaolinite have been identified. The whole section is homogenous and monotonous in terms of the clay fraction (**Figure 7**). Chlorite and illite are abundant throughout the sections. Thus, the distribution of clay minerals in the Upper Devonian sections of Anti-Atlas seems not to be facies dependent.



**Figure 7.** Clay X-ray diffraction. **(A)** Sample from the Bou Techrafine (BT) section. **(B)** Sample from Jebel Erfoud section (ER). **(C)** Sample from Ihers section (IH). Illite and Chlorite dominate the mineralogical assemblages. Treatments: (N) untreated, (Gly): glycolated, (He) heated

### 3. DISCUSSION AND INTERPRETATION

#### 3.1 *Palaeoenvironmental evolution*

Most part of the bioclastic limestone identified in the sections represents a range between shallow marine deposits and outer ramp (Wendt et al., 1984; Wendt, 1988; Wendt and Belka, 1991). The fossils assemblage (cephalopods, trilobites, gastropodes, crinoids, conodonts and ostracods), observed in these lithofacies, indicates a wide range of water depth and energy. The internal structures, represented by irregular bedding planes and occasional fragmented shell concentrations, and the types of lithofacies, which characterize the Kellwasser beds, are interpreted as indicative of distal reworking deposition. They suggest an environment, which would be only episodically affected by currents, i.e. close to the storm wave base (Wendt and Belka, 1991). The presence of reversed geopetal structure corroborates this hypothesis. The depth of the storm wave base can vary, but commonly fluctuates between 50 and 200 m (Cheel and Leckie, 1993; Monaco et al., 1994). The presence of ferruginous hard ground interbedded with these deposits indicates a reduced erosional capacity and suggests deepest depths in connection with decrease of particle supply, probably during a period of relative sea-level rise. In the present case, there also was some probable lateral redistribution, with coarser material imported from shallower and more turbulent areas, and winnowed fine material becoming exported into quieter, distal parts of the platform during short and exceptional conditions, such as storms (Monaco, 1992; Monaco et al., 1994). In the studied sections, there is no evidence of turbiditic beds. The interbedded, structureless and homogeneous fine-grained wackestone observed within the sections characterizes an offshore environment.

In the Late Frasnian, near the Kellwasser beds, the lithofacies indicates dominating medium- to small-sized skeletal fragments (matrix-supported) suggesting a shoreface to upper offshore environment under the periodic occurrence of waning flow subject to storm swells (distal tempestites of Aigner, 1985).

The interbedded light-grey and greenish, homogeneous, fine-grained shale and nodular limestones are horizontally laminated. This lithofacies occurs in beds varying in thickness from 0.2 to 3 m. Most of the fauna is poorly preserved in the shales. This facies indicates an offshore environment below the lower limit of storm waves.

All available data support a bathymetric interpretation of the Upper Devonian in the Tafilalt platform succession as fluctuating from shoreface to offshore, ranging from a depth close to the storm wave base to deeper parts of the ramp. The variability of storm signatures

and the lack of a systematic stratigraphic organisation with respect to a longer-term cyclicity reflect either the irregularity of relative sea-level changes, the relatively poor recording of such changes, or the impact of climate-induced cyclicity in storm intensity (Aigner, 1985; Fürsich and Oschmann, 1986; Holland et al., 1996).

## ***3.2 Diagenesis effect versus sedimentary process***

### ***3.2.1 Concretions***

Concretion layers are very common within the Kellwasser levels. Typically they consist of elongate or irregular nodules, 10-50 cm in thickness. The host sediment is black limestone with no evidence of bioturbation. However, highly diversity fauna are scattered in shell bands in the host sediment and concentrated in the concretions. The concretions are often concentrated in bioclastic layers of densely packed shells and shell debris. This indicates that the concretions have been reworked, as evidenced by the presence of geopetal structures showing several orientations and the shell-debris poor sorting.

Concretions likely formed during the early stages of diagenesis. Re-worked concretions described above indicate that the cementation took place very early during diagenesis and close to the sediment-water interface. The process of formation of these syndimentary calcareous concretions must have been linked to that of hard grounds. The calcareous concretions could have formed during time of reduced sedimentation or omission through sulphate reduction/methane oxidation processes (Raiswell, 1987, 1988; Irwin et al., 1977; Coleman and Raiswell, 1981; Calvert et al., 1985; Curtis et al., 1986; Mozley, 1989; Pruyssers et al., 1991; Hendry, 1993; Mozely and Burn, 1993; Coleman and Raiswell, 1995; Mozely, 1996). After cementation, prolonged omission in combination with erosion led to exhumation of the concretion on the seafloor which then provided suitable substrate for hard grounds to develop. The concretions must have been overturned at least once by either currents or organisms before sedimentation resumed. In the Upper Devonian deposits of the Tafilalt Platform, re-worked concretions are associated with skeletal concentrations within the Kellwasser beds. Preservation of the fauna suggests that they were parautochthonous and accumulated during times of non-deposition when the concretions were exhumed. The sediment, in which re-worked concretions occur, was clearly deposited between fair-weather wave base and storm-wave base. Currents on the ocean floor cause winnowing and could also be responsible for the reworking of the concretions. The depositional setting of these reworked concretions corre-

sponds to the mid-ramp environment within the zone of storms effect during time when sediment influx was strongly reduced.

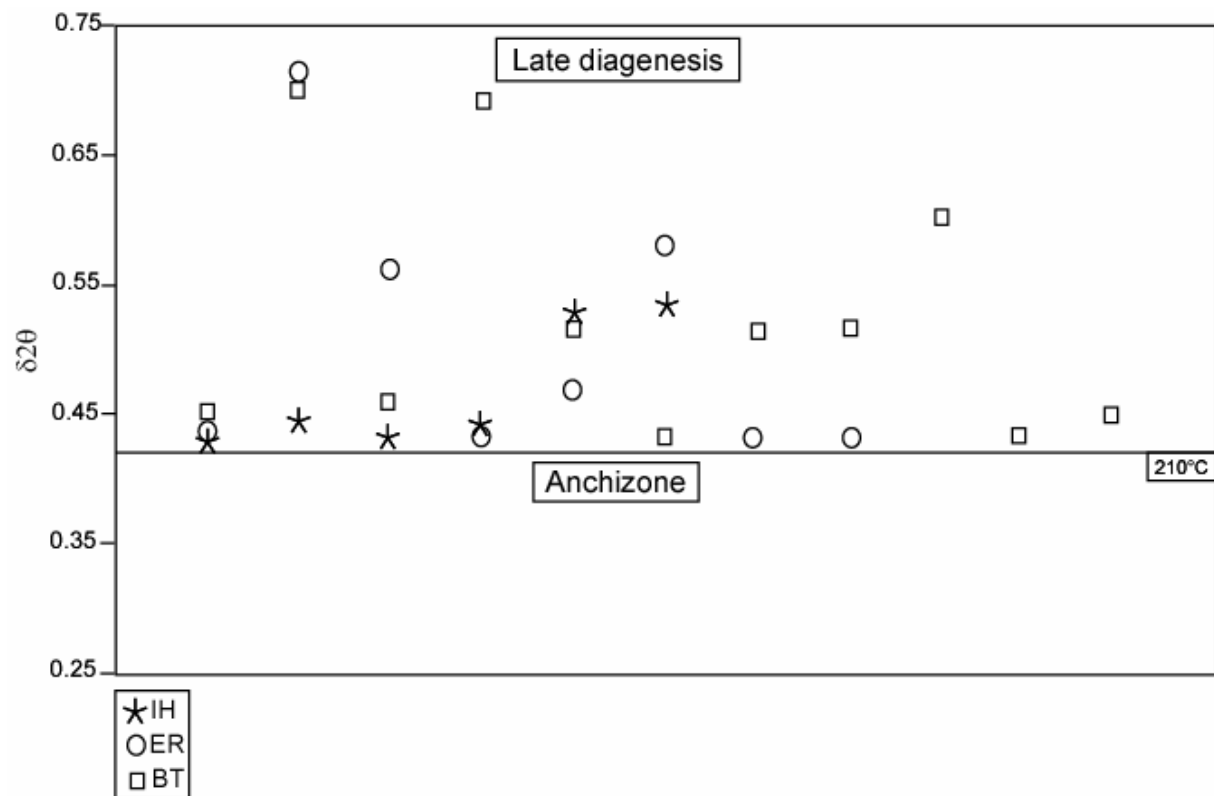
### 3.2.2 Hardground

Hard grounds form the top of wacke- to packstone beds. The bioclasts are composed of shell fragments. Dominant bioclasts are ammonoids crinoids and bivalves. The surface of the beds is a strongly ferruginous stromatolitic crust up to several cm thick and exhibits trace fossils.

Sedimentary structures, bed contacts and fossils allow the detailed reconstruction of the hard ground formation. This latter corresponds to a prolonged time of non-sedimentation, and the hard ground are mineralized, under oxic conditions, favourable to iron hydroxides precipitation and colonized by boring bivalves. The high percentage of micrite sediment and the lack of physical sedimentary structures indicate soft substrates, relatively low energy conditions and lack of physical sediment reworking. A decrease in the rate of sedimentation causes the stabilisation of the sediment. Continuous non-sedimentation probably facilitated the cementation of a layer of sediment below the sediment-water interface. Erosion activity led to the exposure of the lithified layer and enlarged the bioturbation systems so that a very irregular topography with cavities was produced. The surface was soon covered with bacterial or cyanobacterial mats, which precipitated ferric iron and produced stromatolitic crusts (**Figure 6**). In general, energy conditions must have been low during crust formation.

### 3.2.3 Illite crystallinity index (IC)

Illite crystallinity (IC) (Kübler and Jaboyedoff, 2000) is used to determine the degree of diagenesis. The mean value of IC corresponds to 0.45 for IH section, 0.47 for ER and 0.49 for BT (**Figure 8**). These analyses indicate that both sections have been affected by a pronounced diagenesis, in the limit of the anchimetamorphic conditions (Yang and Hesse, 1991; Garcia-Lopez et. al., 1997). These results are, however, in agreement with recent studies of color alteration index (CAI) of conodont, suggesting that the maximum temperatures during thrust-related burial in the Anti-Atlas did not exceed about 210°C (Lazreq, pers. comm.).

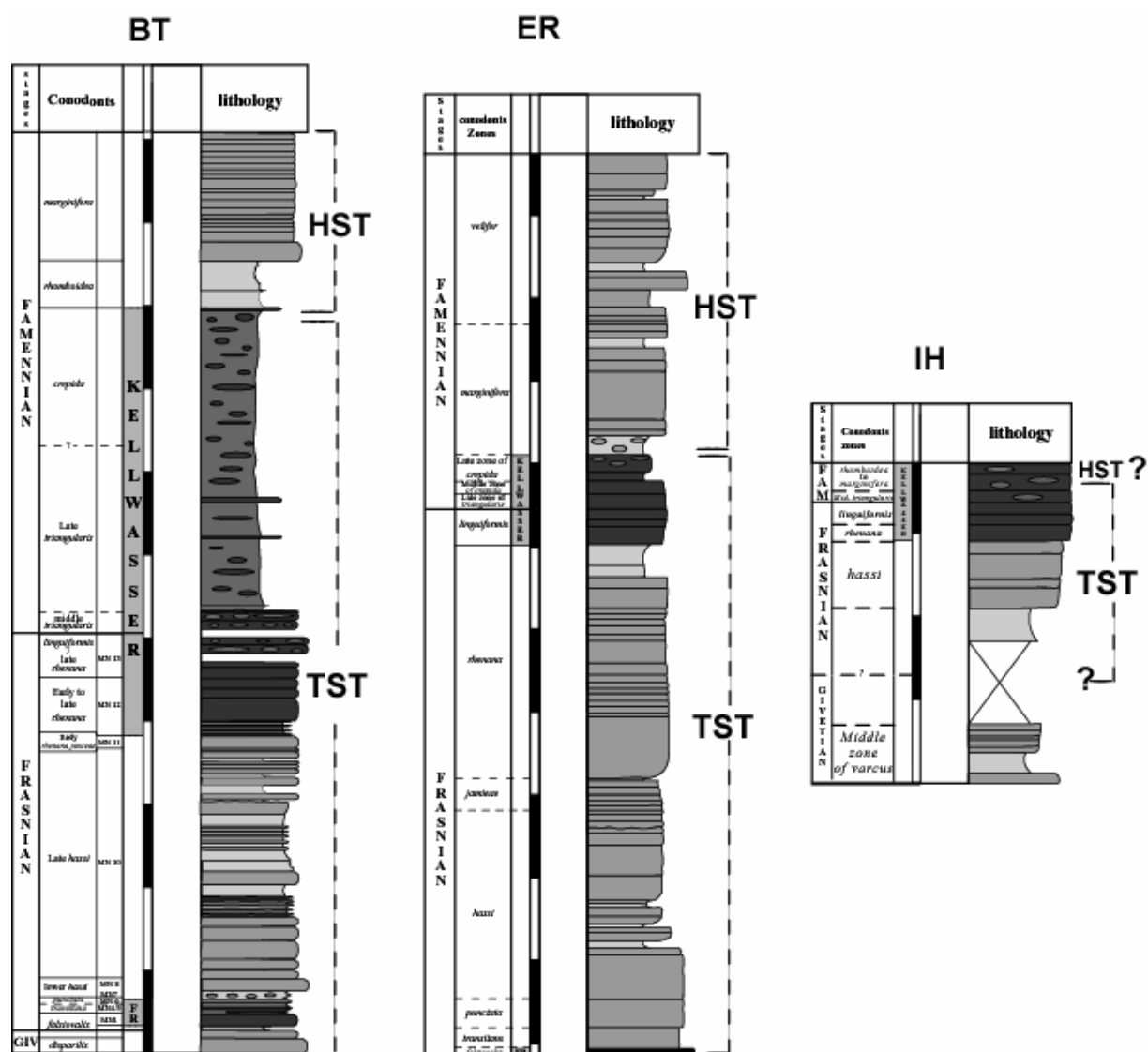


**Figure 8.** Diagram illustrating Illite cristallinity index (IC) for the Late Devonian sections from Eastern Anti-Atlas

### 3.3 *Depositional environment*

The depositional environment of the studied sections can be divided into two large-scale depositional systems characterized by sharp boundaries. The following processes are suggested to explain the facies superposition and depositional patterns across the sections (**Figure 9**).

In the studied sections, the lower part comprising the Kellwasser levels correspond to a transgressive system tract (TST), overlain by a highstand system tract (HST) including the Early Famennian and exhibiting conformable contact interbedded by several hard ground. The succession from TST to HST is interpreted as a progradational shallowing-upward sequence, reflecting a sharp decrease of accommodation space related to a fall in relative sea level. The same trend is also observed in the Upper Devonian of eastern Algeria (Lüning et al., 2004). The HST commonly consists of a stack of limestone materials that record inner ramp depths to near basin margin. The Ihrs section is represented mostly by condensed sedimentation, which could be linked to their more distal position in the ramp in comparison with the others sections (**Figure 9**).



**Figure 9.** Lithofacies succession of the Upper Devonian sections and depositional system.

Fine structureless sediments (shale) indicate a period of high sea-level. In contrast, deposition of bioclastic sediments took place during a period of high sea-level and/or warm climate. During increasing hydrodynamic activity driven by storms, bottom substrate was eroded and winnowed, leading to the accumulation of coarse material (shell debris). Storm processes continued to rework and transport shell debris from proximal to distal parts of the ramp.

The depositional system allows for the establishment of a curve of relative sea-level for the F-F times. Some part of the studied sections illustrates that storms could influence distal parts of the ramp, reworking distal density flow deposits (Kauffman, 1984; Winn et al., 1987; Gagan et al., 1990).



Hard grounds and reworked concretions are characterized by strongly reduced sediment input, repeated phases of erosion, and a depth below fair weather wave base. These features represent times of strongly reduced and highly discontinuous sedimentation, frequently interrupted by phases of erosion and intervals of non-deposition. The characteristic process forming hard grounds and reworked concretion levels are linked to a phase of relative sea-level rise within the basin. During such rise, the terrigenous input was trapped nearshore. In our case, eustatic sea-level fluctuation seems to be correlated with some second order cycle eustatic variations.

## CONCLUSIONS

The Upper Devonian of east Anti-Atlas provides noticeable sedimentological and palaeontological data for the interpretation of the depositional conditions.

(1) The palaeodepth of some bioclastic deposits are reworked at numerous tempestite levels varying from shoreface to offshore settings.

(2) The presence of storm deposits in the Upper Devonian sections allows to make additional estimations on fluctuations of the hydrodynamic activity.

(3) The Upper Devonian sediments were deposited on a ramp system with a low gradient homoclinal ramp. Under such conditions, storm events were recorded and even small changes in relative sea level can be reconstructed within the proximal and distal parts of the ramp.

(4) Alternations of bioclastic deposits and hard grounds in the F-F beds of some Anti-Atlas sections can be interpreted as controlled mainly by sea-level and climatic fluctuations.

(5) Hard grounds and stromatolitic iron crust developed dominantly on shallow carbonate ramps, while reworked concretion levels and shell lags are characteristic of offshore limestone of the Kellwasser levels.

(6) The degree of diagenesis signal is identified using clay mineralogy and color alteration index (CAI) of conodont, allowing to locate the studied sections between the late diagenesis grade and the anchimetamorphic zone.

## ACKNOWLEDGMENTS.

This research is supported by ECLIPSE (CNRS programme). We are also indebted to A. El Hassani, D. Vachard, N. Lazreq and S. Chakiri, for helpful discussions. We would like to thank P. Recourt and D. Malengros for technical support.



# Mountain building-enhanced continental weathering and organic carbon burial as major causes for climatic cooling at the Frasnian–Famennian boundary (c. 376 Ma)?

O. Averbuch,<sup>1</sup> N. Tribouvillard,<sup>1</sup> X. Devleeschouwer,<sup>2</sup> L. Riquier,<sup>1</sup> B. Mistiaen<sup>3</sup> and B. van Vliet-Lanoe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UMR 8110, *Processus et Bilans en Domaines Sédimentaires*, Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq cédex, France; <sup>2</sup>Service géologique de Belgique, rue Jenner 13, Bruxelles, Belgium; <sup>3</sup>UMR 8014, *Paléontologie et Paléogéographie du Paléozoïque*, FLS et ISA, 13 rue de Toul, 59046 Lille cédex, France

## ABSTRACT

The Late Devonian was a period of drastic environmental changes, as exemplified by a major biotic crisis at the Frasnian–Famennian boundary (FFB) and the onset in Famennian times of glaciations across southern Gondwana. Worldwide evidence for the coeval development of the major Acadian–Eovariscan belt led us to propose a model relating the Late Frasnian–Famennian environmental perturbations to extensive continental uplift through two atmospheric CO<sub>2</sub>-depleting mechanisms: (1) the intensification of silicate weathering on the continental areas as attested by a major rise in the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr composition of sea

water at the FFB; and (2) the massive burial of organic carbon (Kellwasser events) in partially confined basins due to the collisional-induced reduction of equatorial oceanic communications between the Palaeotethysian and Panthalassic oceans. This process is also suggested to have been controlled by an important primary productivity connected to an increased nutrient availability triggered by the enhanced continental run-off.

Terra Nova, 17, 25–34, 2005

## Introduction

In recent years, much concern has risen about the long-term climatic effects of mountain building (e.g. Ruddiman, 1997). Uplift of continental crust has been suggested to be a significant mechanism for long-term climatic cooling through depletion of atmospheric CO<sub>2</sub> content (and the associated greenhouse effect) by increased silicate weathering (e.g. Raymo, 1991; François *et al.*, 1993; Gaillardet *et al.*, 1999; Kump *et al.*, 1999) and organic carbon burial into marine sediments (France-Lanord and Derry, 1997; François and Goddérès, 1998). Mountain building has also been considered to have a strong effect on oceanic and atmospheric circulations and thereby alter heat transfer on the Earth's surface (e.g. Rind *et al.*, 1997). These problems have so far largely been addressed with regard to Cenozoic global cooling and their relationships with the uplift of the Alpine–Himalayan belt.

Late Palaeozoic times (Late Devonian–Carboniferous–Permian), were,

however, probably one of the most intensively orogenic periods of the Phanerozoic due to the multistage accretion of continental blocks, leading to the formation of the Pangea megacontinent during Permian times. Within the Upper Palaeozoic orogenic system, the Acadian–Eovariscan belt resulted in Late Devonian times from the incipient collision of different lithospheric plates, i.e. Laurussia (Old Red Sandstone Continent), Gondwana, Kazakhstan and Siberia due to the closure of intervening oceanic basins. Crustal deformation at the margins of these major blocks induced the uplift of large continental areas extending from Central Asia to South America (including the Urals, Central and Western Europe, Northern Africa and Northern America).

This period is also known to have experienced drastic environmental changes both in terrestrial and oceanic domains with major crises of the biosphere (e.g. the Frasnian–Famennian and the Devonian–Carboniferous mass extinctions) and the onset, in Famennian times, of glaciations upon Southern Gondwana (e.g. Caputo, 1985; Isaacson *et al.*, 1999; Scotese *et al.*, 1999; Streel *et al.*, 2000). Cold-water oceans (e.g. Copper, 1986), sea-level changes (e.g. Hallam and Wignall, 1999), oceanic anoxia (e.g. Joachimski and Buggisch, 1993), ocea-

nic eutrophication (Caplan and Bustin, 1999; Murphy *et al.*, 2000) as well as asteroids impacts (e.g. McGhee, 2001) have been considered as independent driving mechanisms for the Late Devonian mass extinctions. Increased continental weathering has been proposed as a possible source for an atmospheric CO<sub>2</sub> depletion in Late Devonian times but was only restricted to the effects of the development of vascular land plants (e.g. Algeo *et al.*, 1995). Enhanced erosion and weathering due to the major Acadian–Eovariscan orogeny have so far not been considered except at a local scale (Loevezijs, 1989; Peterhansel and Pratt, 2001). In this regard, we review here the environmental changes observed in the stratigraphic record at the Frasnian–Famennian transition and explore their possible relationships with the development of a major orogenic system: the Late Devonian Acadian–Eovariscan mountain belt.

## Environmental changes at the Frasnian–Famennian boundary

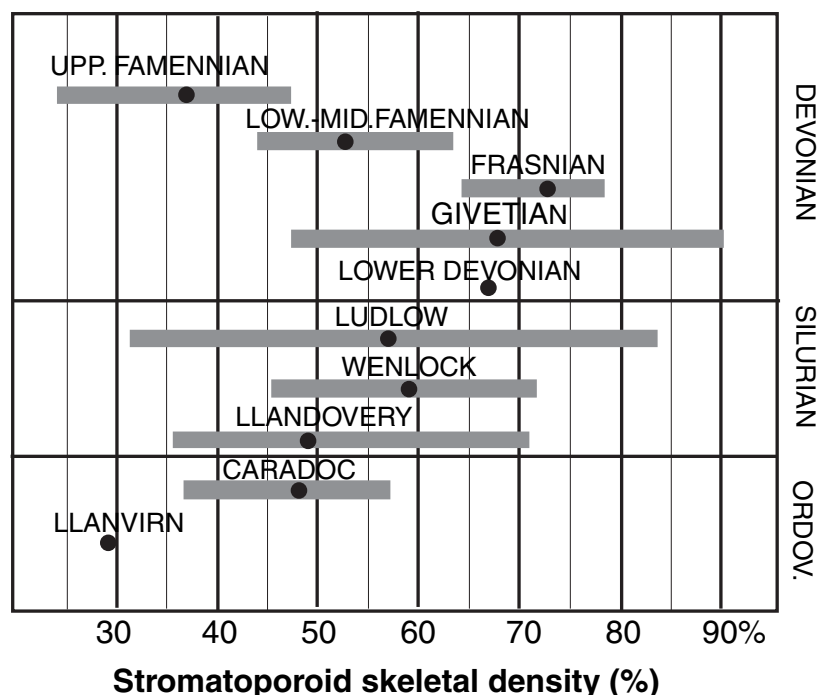
The Frasnian–Famennian boundary (FFB) in Late Devonian times (c. 376 Ma following Tucker *et al.*, 1998) has long been recognized as marking a major environmental crisis (one of the five largest of the Phan-

Correspondence: O. Averbuch, PBDS, Sciences de la Terre, Université de Lille 1, 59 655 Villeneuve d'Ascq cédex, France. Tel.: +33 (0)3 20 33 71 30; fax: +33 (0)3 20 43 41 19; e-mail: olivier.averbuch@univ-lille1.fr

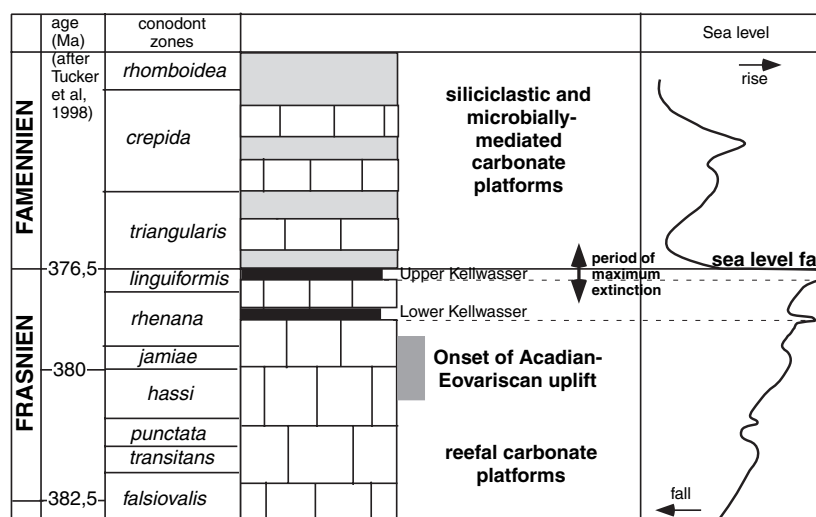
erozoic) with a significant loss of biotic diversity (e.g. Sepkoski, 1986; McGhee, 1989; Hallam and Wignall, 1999; Lethiers and Casier, 1999; House, 2002). One major expression of this crisis is the demise of coral reefs and associated biota assigned to tropical shallow-water environments that formerly showed a spectacular world-wide development (e.g. Copper, 2002). In comparison, high-latitude and cold-water fauna were less affected (Copper, 1986).

In the stratigraphic record, the FFB is thus characterized by an extensive crisis of reef carbonates, as exemplified by a spectacular drop in the skeletal density of stromatoporoids, some of the most important reef-building fauna during Frasnian times (Mistiaen, 1994) (Fig. 1). This reduction in skeletal density furthermore suggests that the FFB was not only a major mortality period for reef-builders but also that Famennian oceanic environments differed significantly from those of the Frasnian, preventing surviving stromatoporoid species from developing a dense carbonated skeleton (e.g. Stearn, 1987; Mistiaen, 1994). Associated with this scarcity of residual stromatoporoid reefs, crinoidal or microbially mediated limestones form the dominant carbonate deposits on the Famennian platforms (Peterhänsel and Pratt, 2001; Copper, 2002; Whalen *et al.*, 2002; Shen and Webb, 2004).

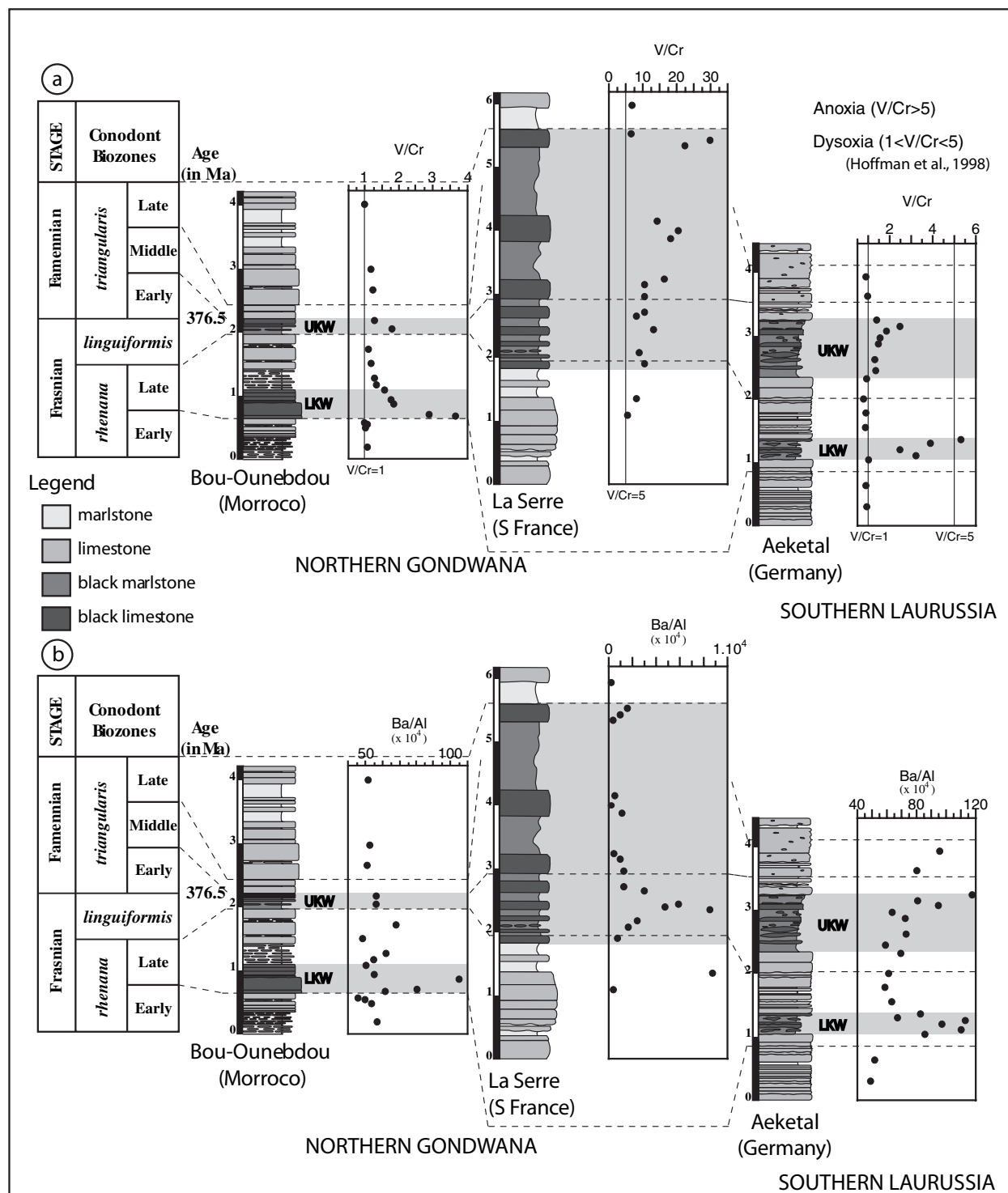
These changes in platform sedimentation and extinctions in the marine fauna occurred progressively from Late Frasnian times (Upper *Rhenana* Conodont Zone) to basal Famennian times (Early *Triangularis* conodont Zone) (Fig. 2) (e.g. Hallam and Wignall, 1999) over a period of about 2 Myr following recently established Devonian timescales (Tucker *et al.*, 1998). During this period, shelfal oceanic environments suffered a significant ecological shift toward a dominance of siliceous biota (silicisponges, radiolarians) (Racki, 1999). In deep-water basal environments, this period corresponds also to the deposition of widespread organic carbon-rich deposits (e.g. Joachimski and Buggisch, 1993; Ettensohn, 1995; Lethiers *et al.*, 1998; Streel *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002; Over, 2002; Tribouillard *et al.*, 2004) with two major levels propagating on outer shelfal environments



**Fig. 1** Diagram representing the evolution of the skeletal density of stromatoporoids through Palaeozoic times (after Mistiaen, 1994). Stromatoporoids are some of the most important reef-building fauna in Frasnian times. Note the significant drop in their skeletal density through the Frasnian–Famennian boundary, indicating that Famennian oceanic environments did not allow stromatoporoids to develop a dense carbonated skeleton. Effects of Famennian sea-water cooling and atmospheric  $p\text{CO}_2$  decrease were likely (Stearn, 1987; Mistiaen, 1994).



**Fig. 2** Synthetic stratigraphic record at the Frasnian–Famennian boundary showing the main environmental changes within oceanic basins. Conodont bio-zonation and absolute ages after Tucker *et al.* (1998). Period of maximum biological extinction after Hallam and Wignall (1999). Sea-level data compiled from Johnson *et al.* (1985), Devleeschouwer (1999) and Sandberg *et al.* (2002). Age of the incipient Eovariscan continental uplift is based on our compilation of tectono-metamorphic data in Fig. 6.



**Fig. 3** Whole rock variations in characteristic trace element composition in shelfal and basinal Frasnian–Famennian sections from the Northern Gondwanian and Southern Laurussian margins (after Riquier *et al.*, 2003). The general location of study areas is reported in Fig. 5. Conodont biozonation from Feist and Schindler (1994), Feist (2002) and Lazreq (1999). (a) V/Cr ratio (marker of disoxic–anoxic bottom-water environments, e.g. Hoffman *et al.*, 1998). (b) Al normalized abundance of Ba (productivity marker, e.g. Schmitz *et al.*, 1997). Note the significant increased abundances within the Kellwasser horizons showing enhanced productivity and bottom-water dysoxia during Late Frasnian sea-level highstands.

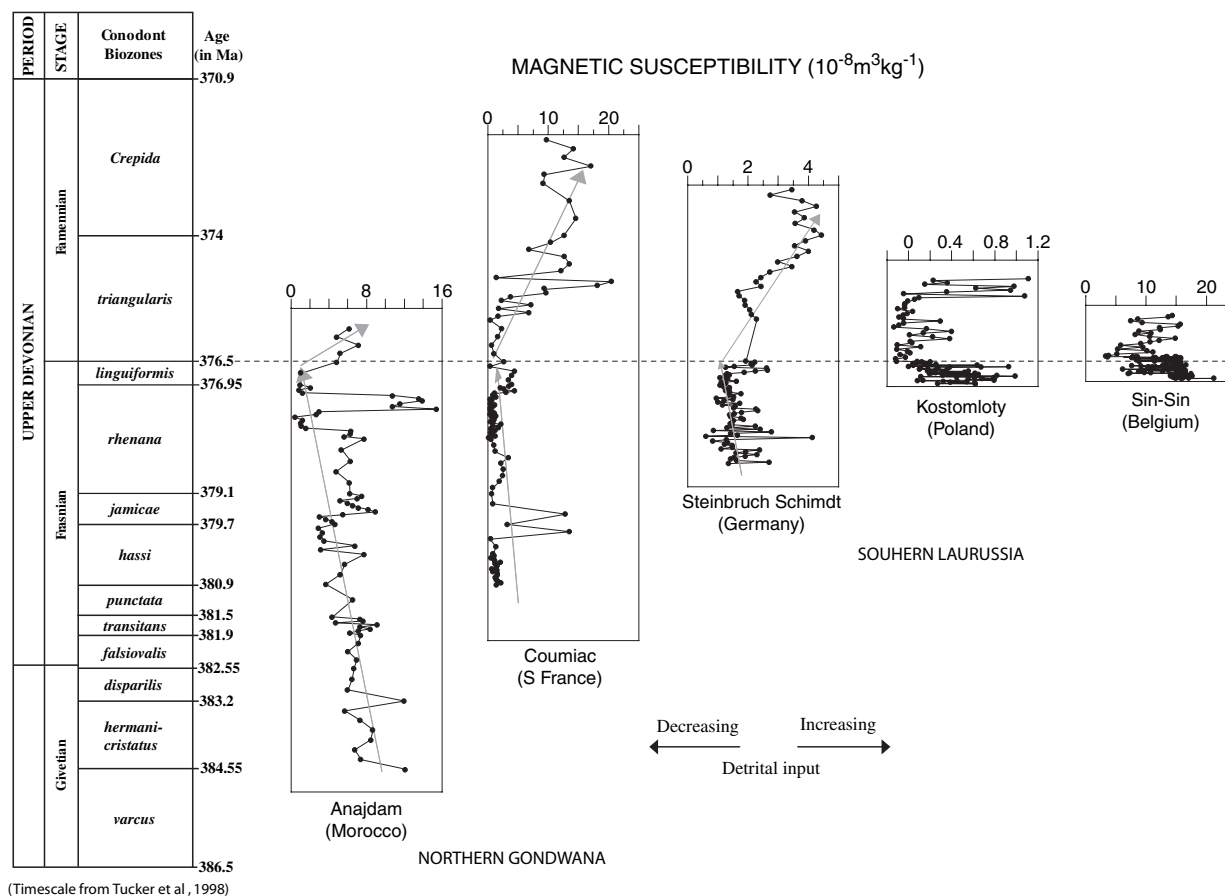
during sea-level highstands, the Kellwasser levels (Fig. 2) (e.g. Schindler, 1990; Buggisch, 1991; Belka and Wendt, 1992; Joachimski and Buggisch, 1993; Becker and House, 1994). These black and highly carbonated mudstone deposits are characterized worldwide by a positive  $\delta^{13}\text{C}$  anomaly for both carbonated and organic matter fraction that can be interpreted as the massive burial of organic carbon in Late Frasnian oceans (e.g. Joachimski *et al.*, 2002). Significant positive anomalies of normalized levels of characteristic trace elements such as V [exemplified in Fig. 3(a) by the ratio V/Cr (e.g. Hoffman *et al.*, 1998)], U, Mo, Cu, Zn and Ba (Fig. 3b) document disoxic to anoxic bottom water environments and high primary productiv-

ities during the Kellwasser depositional events (Bratton *et al.*, 1999; Tribouillard *et al.*, 2004). Such a high productivity along the Late Frasnian continental margins has also been proposed based on the preservation of phosphatic microspherules in limestones from the Great Basin in the United States (Giles *et al.*, 2002).

These oceanic environmental changes occurred within a global Frasnian trend of increased sea level that tops in the Kellwasser horizons (e.g. Johnson *et al.*, 1985; Devleeschouwer, 1999; Sandberg *et al.*, 2002). Together with conodont apatite  $\delta^{18}\text{O}$  signatures (Joachimski and Buggisch, 2002) and kaolinite occurrence within the clay mineralogical record (Devleeschouwer, 1999), it argues for a

warm and humid Late Frasnian climate (tropical sea-surface temperature above 30 °C following Joachimski and Buggisch, 2002) coeval with high  $\text{CO}_2$  atmospheric content (15 times greater than the present level following model predictions; Berner and Kothavala, 2001).

On top of the Upper Kellwasser levels, the FFB appears as a pronounced environmental break with an important sea-level fall (e.g. Devleeschouwer, 1999; Sandberg *et al.*, 2002) inducing common depositional hiatuses and breccias (e.g. Isaacson *et al.*, 1999; Piecha, 2002). A coeval increase in the detrital input is attested by the magnetic susceptibility record (Fig. 4) as well as by the development of important siliciclastic depositional

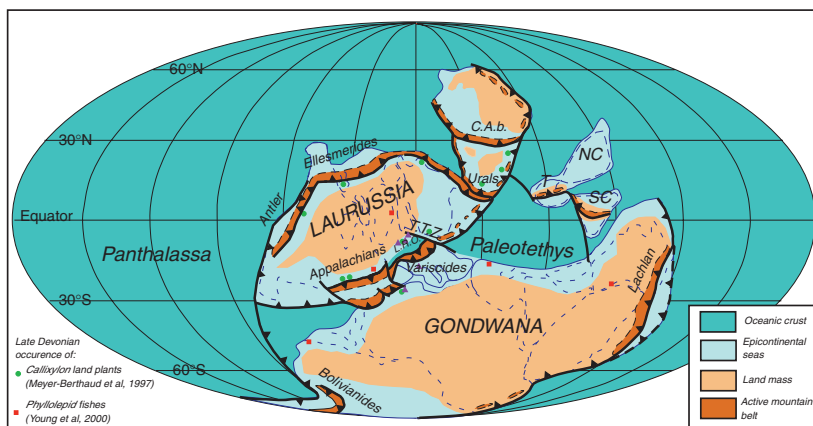


**Fig. 4** Magnetic susceptibility record through the Frasnian–Famennian boundary along the northern Gondwanian [(Coumiac, southern France), Anajdam (central Morocco)] and southern Laurussian margins [Sinsin (Ardennes, Belgium), Steinbruch Schirmdt (Rhenish massif, Germany), Kostomloty (Holy Cross mountains, Poland)], far from the uplifted continental domains. The general location of study areas is reported in Fig. 5. Data have been reported using a time model based on Tucker *et al.*'s (1998) timescale and conodont bio-zonation. Note (1) the widespread long-term decrease during Frasnian times indicating the lowering of the basinal detrital input during a general sea-level rise and (2) the general drastic increase during the Famennian associated with a major sea-level fall and enhanced mechanical erosion on land.

systems (e.g. Isaacson *et al.*, 1999) such as the Ardennes complex in northern France and southern Belgium (e.g. Thorez and Dreesen, 2002). Feldspar-bearing sandstones as well as dolomitic evaporitic palaeosols interbedded within these alluvial complexes document a significant diminution of chemical weathering on the continents and semi-arid climatic conditions at low latitudes. This argues for a pronounced change in the erosional processes affecting the continents during Famennian times, probably linked to decreasing CO<sub>2</sub> atmospheric content as suggested by modelling experiments and *p*CO<sub>2</sub> estimates (e.g. Royer *et al.*, 2001). Associated global cooling is suggested by a decrease of about 5 °C in the mean equatorial sea surface temperatures (Joachimski and Buggisch, 2002). Additional cooling evidence has been provided by the reduced miospore diversity on continental areas (Stroel *et al.*, 2000). Although there is no direct evidence for ice caps onto Gondwana in basal Famennian times, the significant worldwide sea-level fall observed at the base of the Famennian could be interpreted as the primary signal for the incipient Late Devonian–Carboniferous ice age. The FFB is thus likely to represent a major climatic transition between an Early–Middle Devonian greenhouse and a Late Devonian–Carboniferous ice-house world.

### The Acadian–EoVariscan Mountain building event

The Late Devonian was also a period of intense tectonic activity (e.g. Racki, 1998) characterized by the incipient collision of major continental crustal blocks: Laurussia, Gondwana, Kazakhstan and Siberia. This collisional process led to the deformation and uplift of wide continental domains including the Arctic Ellesmerian–Svalbardian belt (e.g. Embry, 1991), the Central Asian belt (e.g. Sengor and Natalin, 1996; Mattern and Schneider, 2000), the southern Uralsian belt (e.g. Matte, 1995; Puchkov, 1997), the European Variscides (e.g. Tait *et al.*, 1997; Matte, 2001), the Northern African Variscides (e.g. Piqué *et al.*, 1993; Echarfaoui *et al.*, 2002) and the Appalachian belt (e.g. Ettensohn, 1987; Murphy and Keppie,



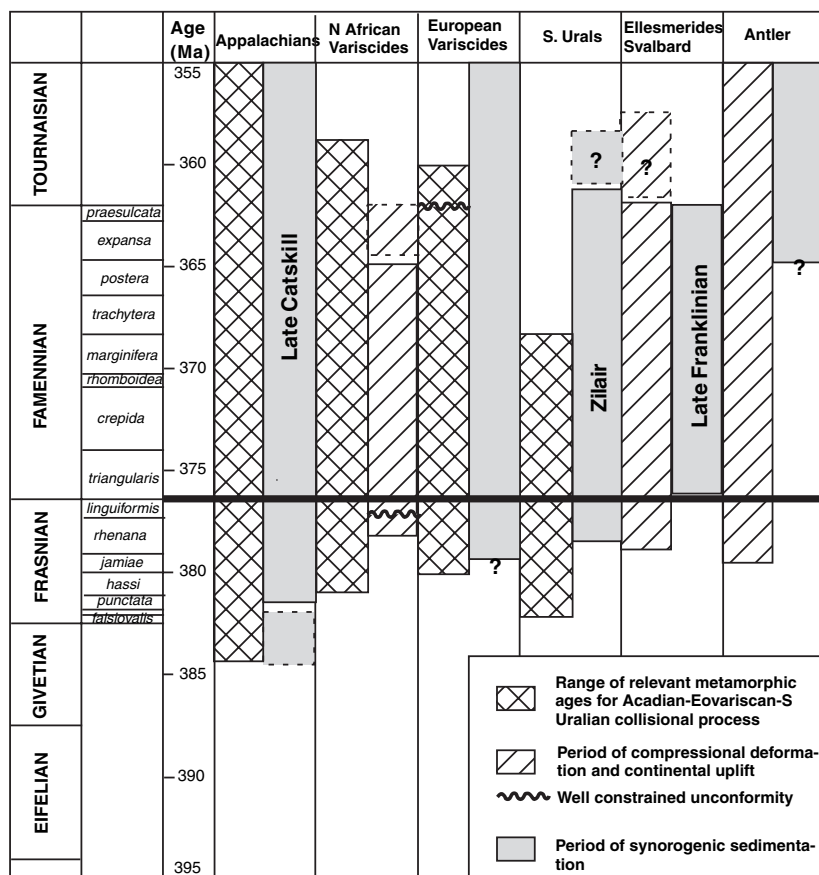
**Fig. 5** A palaeogeographical reconstruction (primarily based on a continental reconstruction of Golonka *et al.*, 1994) showing the general geometry of active orogenic systems at the Frasnian–Famennian boundary. Patterns of dispersal for *Phyllolepid* fishes (Young *et al.*, 2000) and *Callixylon* land plants (Meyer-Berthaud *et al.*, 1997) in Early Famennian times are reported, respectively, by squares and circles. Triangles refer to the location of specific study areas along the northern Gondwanian and southern Laurussian margins presented in Figs 3 and 4. Note the reduction of oceanic circulations between Paleotethys and Panthalassa due to the collision of Laurussia and Gondwana along the Appalachian–EoVariscan belt. T.T.Z., Teyssere–Tornquist Zone; L.R.O., Lizard–Rhenohercynian ocean; C.A.b., Central Asian belt; T, Tarim; NC, North China; SC, South China.

1998) (Fig. 5). Although probably not due to collision, but rather to oceanic subduction and restricted terrane accretion (Coney, 1992), Late Devonian continental uplift and deformation is also documented along the western American Antler belt (Johnson and Pendergast, 1981), the South American Bolivianides (e.g. Vicente, 1975) and the eastern Australian Lachlan fold belt (e.g. Fergusson and Coney, 1992; Gray, 1997). Within these mountain ranges, important crustal shortening and thickening together with high continental relief are attested by extensive high-pressure metamorphic rocks dated between *c.* 380 and 360 Ma as well as by pervasive deformation distributed along the belts (Fig. 6) (e.g. Piqué *et al.*, 1993; Ballèvre *et al.*, 1994; Santallier *et al.*, 1994; Matte, 1995; Maluski and Patocka, 1997). Unconformities of Late Frasnian to Early Carboniferous age (e.g. Echarfaoui *et al.*, 2002) can be observed along these belts depending on the structural position and the local tectonic framework. High rates of exhumation and erosion are recorded by the deposition of thick synorogenic molassic rocks of dominantly Famennian age trapped within the flexural

foreland basins (Fig. 6) (e.g. Ettensohn, 1987; Embry, 1991; Tait *et al.*, 1997; Murphy and Keppie, 1998). At a more global scale, high rates of continental chemical weathering and denudation of deep crustal domains are indicated by a major peak in the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr isotopic composition of the sea water around the FFB (Fig. 7) (Veizer *et al.*, 1999). Rare-earth element spectra measured in conodonts from the Polish and German Rhenohercynian margin further document such a high terrestrial input towards the oceans at the Frasnian–Famennian transition (Girard and Lécuyer, 2002).

Additional evidence for the FFB representing a period of drastic continental reorganization is provided in the palaeontological record. Biotic dispersal between Gondwana and Laurussia has been shown for fishes (*Phyllolepid* placoderms, Young *et al.*, 2000) and land plants (*Callixylon* archaeopterids, Meyer-Berthaud *et al.*, 1997) to occur at the Frasnian–Famennian transition, indicating at best a very narrow residual oceanic domain between these two continents (Fig. 5). As discussed by Copper (1986), the collision-induced closure of such an equatorial oceanic





**Fig. 6** A synthesis of indicators for continental compressional deformation and mountain building in Late Devonian times for the Appalachians (data from Laird, 1988; Ettensohn, 1995; Murphy and Keppie, 1998), the North African Variscides (data from Piqué *et al.*, 1993; Echarfaoui *et al.*, 2002), the European Variscides (data from Ballèvre *et al.*, 1994; Santallier *et al.*, 1994; Matte, 1995; Maluski and Patocka, 1997; Tait *et al.*, 1997), the southern Urals (data from Matte, 1995; Puchkov, 1997), the Ellesmerides–Svalbard belt (data from Roberts, 1988; Embry, 1991) and the Antler belt (data from Johnson and Pendergast, 1981). Note the onset of collision and continental uplift at around 380 Ma.

domain is likely to have induced a complete reorganization of the oceanic currents with a significant reduction of water circulation between the Panthalassa and the Palaeotethys oceans (Fig. 5). This could have had drastic repercussions for heat transfer and furthermore have led to more restricted conditions along the southern Laurussian and the northern Gondwanian continental margins with relatively low oceanic recycling.

#### A model coupling continental uplift and environmental changes at the FFB

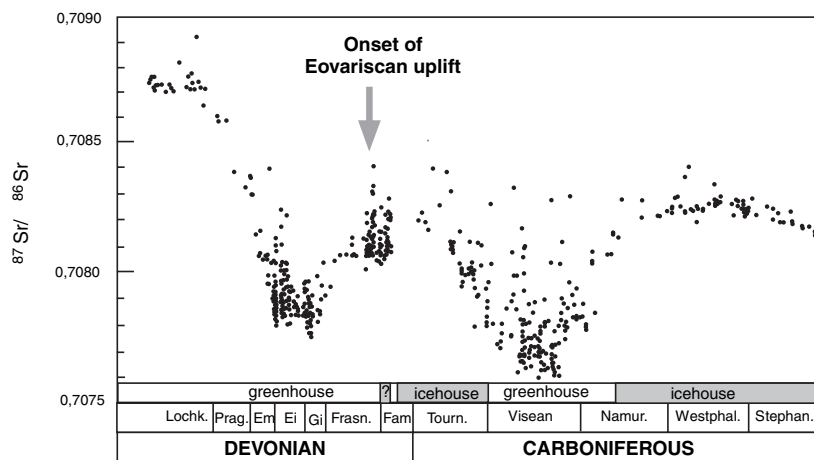
As discussed above, a global-scale increase in chemical and mechanical

erosion of continental rocks as well as enhanced terrestrial inputs towards the oceans are evidenced around the FFB. The precise age of the onset of continental uplift is difficult to establish due to the low accuracy of dating, but the oldest radiochronological ages for collisional-induced metamorphism are around 380 Ma (Fig. 6). This corresponds roughly to the base of the Upper Frasnian using latest geological timescales (Tucker *et al.*, 1998; Kauffman *et al.*, in press). Such an age for incipient uplift is corroborated by the occurrence of a well-dated Late Frasnian unconformity within the Moroccan Variscides (Echarfaoui *et al.*, 2002). Although the collisional process is likely to be diachronous

along the belt, we speculate the onset of uplift to have occurred around the base of the Upper Frasnian (Fig. 2).

Major mountain belts were located within equatorial domains (Fig. 5) and rock uplift and erosion thus occurred in warm and humid climatic conditions characteristic for the Late Frasnian. In such conditions, chemical weathering of rocks is likely to have been particularly enhanced (e.g. François *et al.*, 1993) and a major increase in the transfer of the dissolved fraction towards the oceans is expected (Fig. 8). The clastic input associated with this orogenically enhanced erosion was trapped in proximal foreland troughs that became incorporated within the final Late Carboniferous belts. Conversely, dissolved material was spread in the oceans and modified the long-term sea water composition. This is exemplified in particular by the increased  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of sea water during Famennian times, as discussed above. Weathering of continental crust is also expected to release silica and phosphorus in the oceans (e.g. François *et al.*, 1993). Increased transfer of phosphorus could well explain the general increase in the oceanic productivity observed around the continents in Late Frasnian times. Combined with a low oceanic recycling in epicontinental basins due to the reduction of oceanic communications between Panthalassa and Palaeotethys, it is suggested to have driven bottom water anoxia, thus leading to the massive burial of organic carbon (Fig. 8). Models of global biogeochemical cycles suggest that a 40% increase in phosphorus delivery would reproduce the  $\delta^{13}\text{C}$  anomaly observed in the Kellwasser levels (Goddéris and Joachimski, 2004).

On the continental shelves, this massive transfer of nutrients resulted in more eutrophic conditions and probably turbid sea waters. As proposed by Murphy *et al.* (2000), such a mechanism could have induced the progressive demise of coral–stromatoporoid reefs known to be narrowly adapted to oligotrophic conditions. Increased turbidity of sea water could also account for the development of reduced-eyed or blind trilobites in Late Frasnian seas (e.g. Cronier *et al.*, 2004). By contrast, increased transfer of both nutrients and silica released by



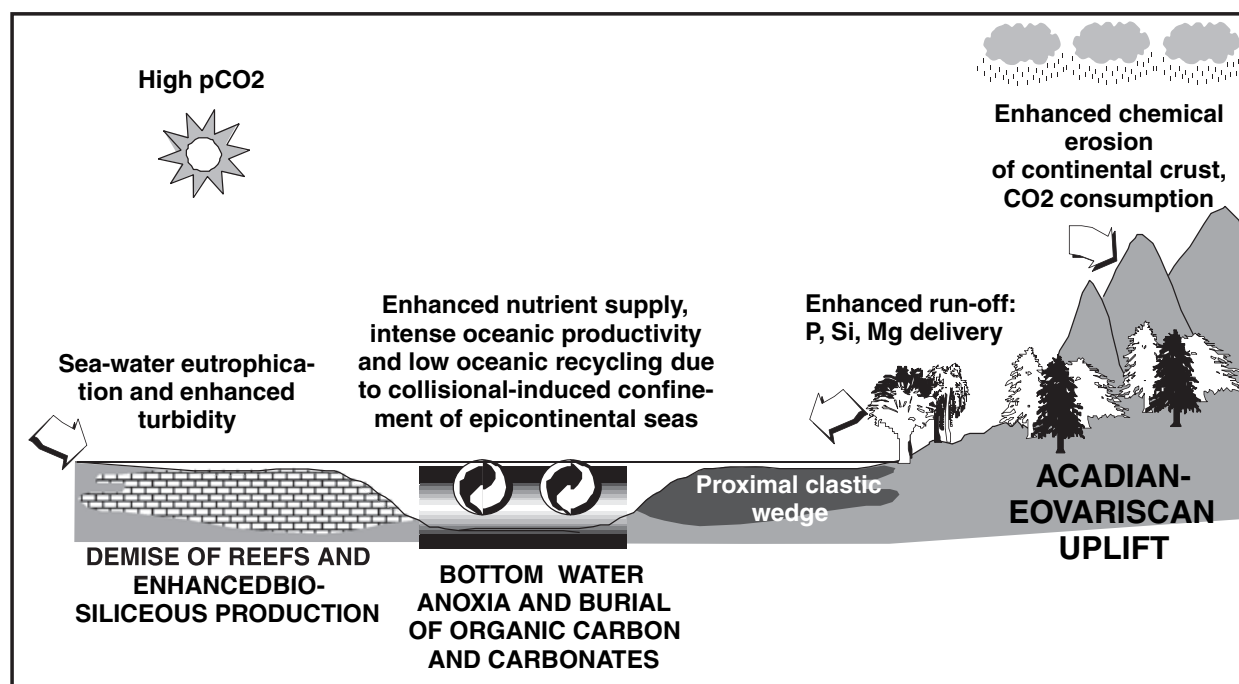
**Fig. 7** Variations in sea water  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composition based on measurements on brachiopod shells (593 data points) and conodont tests (53 data points) (compiled from Veizer *et al.*, 1999; Bruckschen *et al.*, 1999). Note the peak values at the Frasnian–Famennian transition indicating particularly increased continental weathering and denudation of deep crustal domains.

weathering is suggested to have triggered the bio-siliceous production observed on the Late Frasnian shelves.

An increase in both continental silicate weathering and associated burial of both carbonates and organic carbon during the Kellwasser events would have resulted in a significant

drawdown of the atmospheric  $\text{CO}_2$  content and associated global cooling during basal Famennian times. Such a mechanism can well explain the sea-level and sea-surface temperature falls observed in the stratigraphic record as well as the changes in the general erosional processes on continents described above. It could also explain

why stromatoporoids were unable to develop a dense carbonated skeleton in Famennian oceans (Stearn, 1987; Mistiaen, 1994). Model simulations of Goddérès and Joachimski (2004) have shown that the combined effects of increased continental weathering and deposition of organic matter can reproduce a drop of the  $p\text{CO}_2$  of half of its initial value in about four million years (i.e. about the time between incipient collision and the FFB), leading to an average temperature decrease of 2–4 degrees depending on latitude. Following the model of Algeo *et al.* (1995), these authors relate the increased weathering to the development of vascular plants on emergent lands. This process probably also contributed to enhanced chemical weathering of continental soils in Late Palaeozoic times but, in our opinion, it cannot be considered as the primary cause for the Late Palaeozoic  $\text{CO}_2$  depletion due to the restoration of high  $\text{CO}_2$  levels in Mesozoic times but with a still increased coverage of vascular plants on the land. By contrast, the invasion of land by vascular plants probably did not drastically modify weathering intensity during the Middle–Late Devonian, as terrestrial microbial communities (superficial



**Fig. 8** A model coupling Acadian–Eovariscan continental uplift and environmental changes in Late Frasnian times.

cryptogamic crust) were already very important (Boucot and Gray, 2001), producing enough acidity with the high atmospheric  $p\text{CO}_2$  to promote mineral weathering. Moreover, such a mechanism fails to explain the peak of sea water  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  content centred upon the FFB.

To conclude, incipient relief formation along large continental domains due to the collision of Laurussia, Gondwana, Kazakhstan and Siberia during a period with a particularly warm and humid climate is proposed as the primary cause for the drastic environmental changes observed at the FFB. The induced exceptionally high rates of continental weathering combined with the massive burial of organic carbon due to high productivity and low oceanic recycling in restricted epicontinental basins is suggested to have produced a pronounced eutrophication of Late Frasnian platform environments followed by a rapid fall in both sea-level and temperatures in basal Famennian times due to a major drop of atmospheric  $\text{CO}_2$  content. These extremely rapid changes in both oxygenation conditions and temperatures are likely to have had drastic repercussions on marine fauna, possibly leading to one of the greatest crises of the biosphere recorded during the Phanerozoic.

## Acknowledgements

This study was funded by the French CNRS through the 'ECLIPSE' programme (project Frasnian/Famennian). We wish to thank J-F. Deconinck, L. Francois, J. Gaillardet, Y. Goddéris, A. Herbosch, M. Joachimski, A. Pr  at and A. Riboulleau for scientific discussions that greatly improved this work. G. Racki, three anonymous reviewers and the journal editor are greatly thanked for valuable comments on the first version of the manuscript.

## References

- Algeo, T.J., Berner, R.A., Maynard, J.B. and Scheckler, S.E., 1995. Late Devonian oceanic anoxic events and biotic crises: 'rooted' in the evolution of vascular land plants? *GSA Today*, **5**, 64–66.
- Ballèvre, M., Marchand, J., Godard, G., Goujou, J.-C. and Wins, R., 1994. Eo-Hercynian events in the Armorican Massif. In: *Pre-Mesozoic Geology in France and Related Areas* (J. D. Keppie, ed.), pp. 183–192. Springer-Verlag, Berlin.
- Becker, R.T. and House, M.R., 1994. Kellwasser events and goniatite successions in the Devonian of Montagne Noire with comments on possible causations. *Cour. Forsch. Inst. Senckenberg*, **169**, 45–77.
- Belka, Z. and Wendt, J., 1992. Conodont biofacies patterns in the Kellwasser facies (Upper Frasnian/Lower Famennian) of the eastern Anti-Atlas, Morocco. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **91**, 143–173.
- Berner, R.A. and Kothavala, Z., 2001. Geocarb III: a revised model of atmospheric  $\text{CO}_2$  over Phanerozoic times. *Am. J. Sci.*, **301**, 182–204.
- Boucot, A.J. and Gray, J., 2001. A critique of Phanerozoic climatic models involving changes in the  $\text{CO}_2$  content of the atmosphere. *Earth Sci. Rev.*, **56**, 1–159.
- Bratton, J.F., Berry, W.B.N. and Morrow, J.R., 1999. Anoxia pre-dates Frasnian–Famennian boundary mass extinction horizon in the Great Basin, USA. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **154**, 275–292.
- Bruckschen, P., Oesmann, S. and Veizer, J., 1999. Isotope stratigraphy of the European Carboniferous: proxy signals for ocean chemistry, climate and tectonics. *Chem. Geol.*, **161**, 127–163.
- Buggisch, W., 1991. The global Frasnian–Famennian iKellwasser Event. *Geol. Rdsch.*, **80**, 49–72.
- Caplan, M.L. and Bustin, R.M., 1999. Devonian–Carboniferous Hangenberg mass extinction event, widespread organic-rich mudrocks and anoxia: causes and consequences. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **149**, 187–207.
- Caputo, M.V., 1985. Late Devonian glaciation in South America. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **51**, 291–317.
- Chen, D., Tucker, M.E., Shen, Y., Yans, J. and Pr  at, A., 2002. Carbon isotope excursions and sea-level change: implication for the Frasnian–Famennian biotic crisis. *J. Geol. Soc.*, **159**, 623–626.
- Coney, P., 1992. The Lachlan belt of eastern Australia and Circum-Pacific tectonic evolution. *Tectonophysics*, **214**, 1–25.
- Copper, P., 1986. Frasnian/Famennian mass extinction and cold-water oceans. *Geology*, **14**, 835–839.
- Copper, P., 2002. Reef development at the Frasnian/Famennian mass extinction boundary. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **181**, 27–65.
- Cronier, C., Feist, R. and Auffray, J.-C., 2004. Stress related variation in the eye of *Acuticeryphops acuticeps* (Phacopina, Trilobite) and its significance: a biometric and morphometric approach. *Paleobiology*, **30**, 217–228.
- Develeschouwer, X., 1999. *La transition Frasnien/Famennien (Dévonien sup.) en Europe*: s  dimentologie, stratigraphie s  quentielle & susceptibilité magnétique. PhD Thesis, Université Lille 1 & Université Libre de Bruxelles.
- Echarfaoui, H., Hafid, M. and   t Salem, A., 2002. Seismic structure of the Doukkala Basin, Paleozoic basement, Western Morocco: a hint for an Eovariscan fold-and-thrust belt. *C.R. Geosci.*, **334**, 13–20.
- Embry, A.F., 1991. Middle-Upper Devonian clastic wedge of the Arctic Islands. In: *Geology of the Inuitian Orogen and Arctic Platform of Canada and Greenland* (H. P. Trettin, ed.), pp. 261–279. Geological Society of America.
- Ettensohn, F.R., 1987. Rates of relative plate motion during the Acadian orogeny based on the spatial distribution of black shales. *J. Geol.*, **95**, 572–582.
- Ettensohn, F.R., 1995. Global and regional controls on the origin and burial of organic matter in Devonian–Mississippian black shales of North America. *Houston Geol. Soc. Bull.*, January, 12–17.
- Feist, R., ed., 2002. *Montagne Noire; Guidebook of the Field Excursion for IGCP 421 and ECOS VIII*. Institut des Sciences de l'Evolution, Université de Montpellier II, 85 pp.
- Feist, R. and Schindler, E., 1994. Trilobites during the Frasnian Kellwasser Crisis in European Late Devonian cephalopod limestones. *Cour. Forsch. Inst. Senckenberg*, **169**, 195–223.
- Fergusson, C.L. and Coney, P.J., 1992. Convergence and intraplate deformation in the Lachlan fold belt of southeastern Australia. *Tectonophysics*, **214**, 417–429.
- François, L. and Goddéris, Y., 1998. Isotopic constraints on the Cenozoic evolution of the carbon cycle. *Chem. Geol.*, **145**, 177–212.
- François, L., Walker, J.C.G. and Opdyke, B.N., 1993. The history of global weathering and the chemical evolution of the ocean-atmosphere system. *Geophys. Monogr.*, **74**, 143–159.
- France-Lanord, C. and Derry, L.A., 1997. Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion. *Nature*, **390**, 65–67.
- Gaillardet, J., Dupré, B., and All  gre, C.J., 1999. Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or crustal recycling? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 4037–4051.
- Giles, K.A., McMillan, N.J. and McCarron, B.L., 2002. Geochemical analysis and paleoecological implications of phosphatic microspherules (otoliths?) from Frasnian–Famennian boundary strata in the Great Basin, USA. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **181**, 111–125.
- Girard, C. and Lécuyer, C., 2002. Variations in Ce anomalies of conodonts through the Frasnian/Famennian

- boundary of Poland (Kowala – Holy Cross Mountains): implications for the redox state of seawater and biodiversity. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **181**, 299–311.
- Goddéris, Y. and Joachimski, M., 2004. Global change in the Late Devonian: modelling the Frasnian–Famennian short-term carbon isotope excursions. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **202**, 309–329.
- Golonka, J., Ross, M.I. and Scotese, C.R., 1994. Phanerozoic paleogeographic and paleoclimatic modeling maps. In: *Pangea: Global Environments and Resources*. (A. F. Embry, B. Beauchamp and D. J. Glass, eds). *Can. Soc. Petrol. Geol.*, **17**, 1–47.
- Gray, D.R., 1997. Tectonics of the south-eastern Australian Lachlan Fold belt: structural and thermal aspects. In: *Orogeny Through Time* (J.-P. Burg and M. Ford, eds). *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **121**, 149–177.
- Hallam, A. and Wignall, P.B., 1999. Mass extinctions and sea-level changes. *Earth. Sci. Rev.*, **48**, 217–250.
- Hoffman, D.L., Algeo, T.J., Maynard, B.J., Joachimski, M., Hower, J.C. and Jaminski, J., 1998. Regional and stratigraphic variation in bottom water anoxia in offshore core shales of Upper Pennsylvanian cyclothems from the eastern midcontinent shelf (Kansas), USA. In: *Shales and Mudstones I* (J. Schieber, W. Zimmerle and P. Sethi, eds), pp. 243–269. Schweizerbartische Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- House, M.R., 2002. Strength, timing, setting and cause of mid-Palaeozoic extinctions. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **181**, 5–25.
- Isaacson, P.E., Hladil, J., Shen, J.-W., Kalvoda, J., Diaz, Martinez, E. and Grader, G., 1999. Late Devonian glaciation in Gondwana: setting the stage for Carboniferous eustasy. *Subcommission Devonian Stratigraphy Newsletter*, **16**, 40–49.
- Joachimski, M. and Buggisch, W., 1993. Anoxic events in the late Frasnian – Causes of the Frasnian–Famennian faunal crisis? *Geology*, **21**, 675–678.
- Joachimski, M. and Buggisch, W., 2002. Conodont apatite  $\delta^{18}\text{O}$  signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. *Geology*, **30**, 711–714.
- Joachimski, M.M., Pancost, R.D., Freeman, K.H., Ostertag-Henning, C. and Buggisch, W., 2002. Carbon isotope geochemistry of the Frasnian–Famennian transition. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **181**, 91–109.
- Johnson, J.G., Klapper, G. and Sandberg, C.A., 1985. Devonian eustatic fluctuations in Euramerica. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **96**, 567–587.
- Johnson, J.G. and Pendergast, A., 1981. Timing and mode of emplacement of the Roberts Mountain allochthon, Antler orogeny. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **92**, 648–658.
- Kauffman, B., Trapp, E. and Mezger, K., in press. The numerical age of the Late Frasnian (Late Devonian) Kellwasser horizons – a new U–Pb zircon date from Steinbruch Schmidt (Kellerwald, Germany). *J. Geol.*, in press.
- Kump, L.R., Arthur, M.A., Patzkowsky, M.E., Gibbs, M.T., Pinkus, D.S. and Sheehan, P.M., 1999. A weathering hypothesis for glaciation at high atmospheric  $\text{pCO}_2$  during the Late Ordovician. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **152**, 173–187.
- Laird, J., 1988. Arenig to Wenlock age metamorphism in the Appalachians. In: *The Caledonian–Appalachian Orogen* (A. L. Harris and D. J. Fettes, eds). *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **38**, 311–345.
- Lazreq, N., 1999. Biostratigraphie des conodontes du Givétien au Famennien du Maroc Central. Biofaciès et événement Kellwasser. *Cour. Forsch. Inst. Senckenberg*, **214**, 1–111.
- Lethiers, F., Baudin, F. and Casier, J.-G., 1998. Ostracodes de la limite Frasnien–Famennien en environnement anoxique (La Serre, Montagne Noire, France). *Rev. Micropal.*, **41**, 321–336.
- Lethiers, F. and Casier, J.-G., 1999. Autopsy of a biological extinction: the Frasnian–Famennian boundary crisis. *C. R. Geosci.*, **329**, 303–315.
- Loevezijn, 1989. Extinction pattern for the Middle–Upper Devonian stromatopore coral reefs; a case study from the Cantabrian Mountains. *Proc. Koninklijke Nederlandse Akademie Van Wetenschappen*, **92**, 61–74.
- Maluski, H. and Patočka, F., 1997. Geochemistry and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronology of the mafic metavolcanic rocks from the Richory Mountains complex (West Sudetes, Bohemian massif): paleotectonic significance. *Geol. Mag.*, **134**, 703–716.
- Matte, P., 1995. Southern Uralides and Variscides: comparison of their anatomies and evolutions. *Geol. Mijnb.*, **74**, 151–166.
- Matte, P., 2001. The Variscan collage and orogeny (480–290 Ma) and the tectonic definition of the Armorica microplate: a review. *Terra Nova*, **13**, 122–128.
- Mattern, F. and Schneider, W., 2000. Suturing of the Proto- and Paleotethys oceans in the Western Kunlun (Xinjiang, China). *J. Asian Earth Sci.*, **18**, 637–650.
- McGhee, G.R., 1989. The Frasnian–Famennian event. In: *Mass Extinction: Processes and Evidences* (S. K. Donovan), pp. 133–151. Belhaven Press, London.
- McGhee, G.R., 2001. The ‘multiple impact hypothesis’ for mass extinction: a comparison of the Late Devonian and the Late Eocene. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **176**, 47–58.
- Meyer-Berthaud, B., Wendt, J. and Galtier, J., 1997. First record of a large *Callixylon* trunk from the Late Devonian of Gondwana. *Geol. Mag.*, **134**, 847–853.
- Mistiaen, B., 1994. Skeletal density: implications for development and extinction of Paleozoic stromatopores. *Cour. Forsch. Inst. Senckenberg*, **172**, 319–327.
- Murphy, J.B. and Keppie, J.D., 1998. Late Devonian palinspastic reconstruction of the Avalon–Meguma terrane boundary: implication for terrane accretion and basin development in the Appalachian orogen. *Tectonophysics*, **284**, 221–231.
- Murphy, A.E., Sageman, B.B. and Hollander, D.J., 2000. Eutrophication by decoupling of the marine biogeochemical cycles of C, N and P: a mechanism for the Late Devonian mass extinction. *Geology*, **28**, 427–430.
- Over, D.J., 2002. The Frasnian/Famennian boundary in central and eastern United States. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **181**, 153–169.
- Peterhänsel, A. and Pratt, B.R., 2001. Nutrient-triggered bioerosion on a giant carbonate platform masking the post-extinction Famennian benthic community. *Geology*, **29**, 1079–1082.
- Piecha, M., 2002. A considerable hiatus at the Frasnian/Famennian boundary in the Rhenish shelf region of northwest Germany. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **181**, 195–211.
- Piqué, A., Bossiere, G., Bouillin, J.P., Chalouan, A. and Hoepffner, C., 1993. Southern margin of the Variscan Belt – the north-western Gondwana mobile zone (eastern Morocco and northern Algeria). *Geol. Rdsch.*, **82**, 432–439.
- Puchkov, V.N., 1997. Structure and geodynamics of the Uralian orogen. In: *Orogeny Through Time* (J.-P. Burg and M. Ford, eds). *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **121**, 149–177.
- Racki, G., 1998. Frasnian–Famennian biotic crisis: undervalued tectonic control? *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecology*, **141**, 177–198.
- Racki, G., 1999. Silica-secreting biota and mass extinctions: survival patterns and processes. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecology*, **154**, 107–132.
- Raymo, M.E., 1991. Geochemical evidence supporting T.C. Chamberlin’s theory of glaciation. *Geology*, **19**, 344–347.
- Rind, D., Russell, G. and Ruddiman, W.F., 1997. The effects of uplift on Ocean–Atmosphere circulation. In: *Tectonic Uplift and Climate Change* (W. F. Ruddiman, ed.), pp. 123–147. Plenum Press, New York.

- Riquier, L., Tribovillard, N., Averbuch, O., Joachimski, M., El Albani, A., Devleeschouwer, X. and Riboulleau, A., 2003. Etude géochimique des coupes de Bou-ounebdou (Maroc) et de Aeketal (Allemagne) et comparaison avec la coupe de la Serre (France) ‡ la limite Frasnien–Famennien. *Abstract Book Tecto-Clim Congress*, Lille.
- Roberts, D., 1988. Timing of Silurian to middle Devonian deformation in the Caledonides of Scandinavia, Svalbard and E Greenland. In: *The Caledonian–Appalachian Orogen* (A. L. Harris and D. J. Fettes, eds). *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **38**, 429–435.
- Royer, D.L., Berner, R.A. and Beerling, D.J., 2001. Phanerozoic atmospheric CO<sub>2</sub> change: evaluating geochemical and paleobiological approaches. *Earth Sci. Rev.*, **54**, 349–392.
- Ruddiman, W.F., ed., 1997. *Tectonic Uplift and Climate Change*. Plenum Press, New York.
- Sandberg, C., Morrow, J. and Ziegler, W., 2002. Late Devonian sea level changes, catastrophic events and mass extinctions. In: *Catastrophic Events and Mass Extinctions; Impacts and Beyond* (C. Koeberl and K. G. McLeod, eds). *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **356**, 473–487.
- Santalier, D.S., Lardeaux, J.-M., Marchand, J. and Marignac, C., 1994. Metamorphism in the French Massif Central. In: *Pre-Mesozoic Geology in France and Related Areas* (J. D. Keppie, ed.), pp. 324–338. Springer-Verlag, Berlin.
- Schindler, E., 1990. Die Kellwasser Krise (Hohe Frasn-Stufe, Ober Devon). *Göttinger Arb. Geol. Paläontol.*, **46**, 115 pp.
- Schmitz, B., Charisi, S.D., Thompson, E.I. and Speijer, R.P., 1997. Barium, SiO<sub>2</sub> (excess), and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as proxies of biological productivity in the Middle East during the Palaeocene and the latest Palaeocene benthic extinction event. *Terra Nova*, **9**, 95–99.
- Scotese, C.R., Boucot, A.J. and McKerrow, W.S., 1999. Gondwanan palaeogeography and palaeoclimatology. *J. African Earth Sci.*, **28**, 99–114.
- Sengor, A.M. and Natalin, B., 1996. Paleotectonics of Asia: fragments of a synthesis. In: *The Tectonic Evolution of Asia* (A. Yin and T.M. Harrison, eds), pp. 486–640. Cambridge University Press, Cambridge.
- Sepkoski, J.J., 1986. Phanerozoic overview of mass extinctions. In: *Patterns and Processes in the History of Life* (D. M. Raup and D. Jablonski, eds), pp. 277–295. Springer-Verlag, Berlin.
- Shen, J.W. and Webb, G.E., 2004. Famennian (Upper Devonian) calcimicrobial (Renalcis) reef at Miaomen, Guilin, Guangxi, South China. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **204**, 373–394.
- Stearn, C.W., 1987. Effect of the Frasnian–Famennian extinction event on the stromatoporoids. *Geology*, **15**, 677–679.
- Streel, M., Caputo, M.V., Loboziak, S. and Melo, J.H.G., 2000. Late Frasnian–Famennian climates based on palynomorph analyses and the question of the Late Devonian glaciations. *Earth-Sci. Rev.*, **52**, 121–173.
- Tait, J., Bachtadse, V., Franke, W. and Sofel, H., 1997. Geodynamic evolution of the European Variscan fold belt: paleomagnetic and geological constraints. *Geol. Rdsch.*, **86**, 585–598.
- Thorez, J. and Dreesen, R., 2002. The Condroz sandstone group (Upper Famennian) revisited. *Geologica Belgica International Meeting guidebook*. Leuven.
- Tribovillard, N., Averbuch, O., Devleeschouwer, X., Racki, G. and Riboulleau, A., 2004. Deep-water anoxia at the Frasnian–Famennian boundary (La Serre, France): a tectonically-induced Late Devonian oceanic anoxic event? *Terra Nova*, **16**, 288–295.
- Tucker, R.D., Bradley, D.C., Ver Straeten, C.A., Harris, A.G., Ebert, J.R. and McCutcheon, S.R., 1998. New U–Pb zircon ages and the duration and division of Devonian time. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **158**, 175–186.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G. and Strauss, H., 1999. <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, δ<sup>13</sup>C and δ<sup>18</sup>O evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.*, **161**, 59–88.
- Vicente, J.-C., 1975. Essai d'organisation paléogéographique et structurale du Paléozoïque des Andes méridionales. *Geol. Rdsch.*, **64**, 343–394.
- Whalen, M.T., Day, J., Eberli, G.P. and Peter, W., 2002. Microbial carbonates as indicators of environmental change and biotic crises in carbonate systems: examples from the Late Devonian, Alberta basin, Canada. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **181**, 127–151.
- Young, G.C., Moody, J.M. and Casas, J.E., 2000. New discoveries of Devonian vertebrates from South America and implications for Gondwana–Eurasia contact. *C.R. Geosci.*, **331**, 755–761.

Received 24 February 2004; revised version accepted 28 September 2004

# Abstract

The Late Devonian times are a transitional period characterized by important climatic variations and by several environmental perturbations recorded both in the continental domain (mountain uplift, development of vascular plants) and marine domain (sea-level fluctuations, biological crisis, burial of organic matter). For this study, we focus our attention to the deposition of worldwide organic matter-rich sedimentary levels: the Late Frasnian Kellwasser horizons, and their impact on carbon cycle. The pluridisciplinary study of sedimentary sections, located on the both sides of the Eovariscan belt, allows to reconstruct the variations affecting marine environments at the Frasnian-Famennian boundary, in the areas of the Rhenisch Massif, Harz Mountains (Germany), Western Meseta and Anti-Atlas (Morocco). Our works are based mainly on geochemical analyse and rock magnetism studies. From our results, a model is proposed to account for the formation of the Late-Frasnian Kellwasser horizons.

The analyses of magnetic signal show the detrital inputs gradually decreased during the Frasnian. Detrital inputs were the lowest during the two Late Frasnian Kellwasser horizons. Conversely, the Early Famennian recorded an increase of detrital inputs. These variations were associated with global sea-level fluctuations, recorded during the Late Devonian, and profound changes of erosional rates on land. Our study suggests the evolution of detritism and carbonate productivity on the continental margins were controlled by major climatic variations. This boundary would correspond to transitional period from hot and humid conditions of the Devonian greenhouse climate to cooler and drier conditions, resulting in the establishment of an icehouse climate during the Carboniferous.

The geochemical analyses of the Kellwasser horizons highlight the increase of primary productivity and confirm the oxygen-depleted conditions in bottom-water in most of the studied marine environments. Our study evidences contrasting degrees and duration of oxygen depletion for the two Kellwasser horizons. The lower Kellwasser horizon is characterized by the onset of dysoxic conditions in shallower environments (platforms or submarine rises), whereas the upper Kellwasser horizon records the onset of anoxic to euxinic conditions in the deepest environments (basins) and oxic to dysoxic in the shallower environments.

During the lower Kellwasser horizon deposition, the oxygen depletion would have resulted from the eutrophication of shallow marine environments, induced by an enhanced supply of nutrients derived from continents that stimulated primary productivity. This mechanism would be the result of the intensification of weathering, caused by the development of vascular plants and the uplift of Eovariscan belt, and favoured by warm and humid climate. During the upper Kellwasser horizon deposition, the oxygen depletion would have resulted from water stratification confining the deepest environments, in relation with oceanic water circulations. The water stratification was accentuated during the highstand period of the late Kellwasser horizon. The anoxic water may have impinged on the platform environments because of sea-level rise. The onset of anoxic to euxinic conditions favoured the diffusion of nutrients released by the anaerobic decay of organic matter. The transfer of dissolved nutrients from anoxic bottom water to ocean surface could happen during episodic disruptions of water stratification and could enhance the primary productivity.

It is proposed that this period of organic carbon burial in the sediments had highly perturbed the long-term carbon cycle, leading to a noticeable drop of the atmospheric CO<sub>2</sub> pressure and to a cooling phase during the early Famennian. Thus, the formation of the Kellwasser horizons resulted from a conjunction of diversified phenomena, including tectonics, evolution of plants, physiography of oceans, marine productivity, all of these being in direct or indirect interactions with the climate.

# Résumé

Le Dévonien supérieur est une période marquée par des variations climatiques importantes et de nombreuses perturbations environnementales, tant dans le domaine continental (surrection de chaînes de montagnes, développement des plantes vasculaires) que dans le domaine marin (fluctuations du niveau marin, crise biologique, stockage de matière organique). La mise en place de façon quasi-globale de niveaux riches en matière organique au Frasnien terminal, les horizons Kellwasser, et leur impact sur le cycle du carbone ont retenu plus particulièrement notre attention au cours de ce travail. L'étude pluridisciplinaire menée sur des séries sédimentaires situées de part et d'autre de la chaîne éovarisque nous permet de reconstituer les variations des environnements marins à la limite Frasnien-Famennien, dans les régions du Massif Schisteux Rhénan, des Montagnes du Harz (Allemagne), de la Meseta occidentale et de l'Anti-Atlas (Maroc). La démarche adoptée repose principalement sur l'analyse géochimique et l'étude du magnétisme des roches. A partir des résultats obtenus, un modèle de formation des horizons Kellwasser au cours du Frasnien terminal est proposé.

L'analyse du signal magnétique montre que les apports détritiques ont progressivement diminué au cours du Frasnien. Ces apports sont minimaux lors du dépôt des deux horizons Kellwasser au Frasnien terminal. A l'inverse, le Famennien inférieur enregistre une hausse de ces apports. Ces variations sont associées aux fluctuations globales du niveau marin reconnues au Dévonien supérieur, ainsi qu'à des changements profonds du régime d'érosion sur les continents. Notre étude suggère que l'évolution du détritisme et de la production carbonatée sur les marges continentales ait été contrôlée par des variations climatiques majeures. Selon nous, la limite entre ces deux étages représente une période de transition entre des conditions chaudes et humides de type "greenhouse", typiques du Dévonien, et des conditions plus froides et plus sèches, annonçant les climats de type "icehouse" du Carbonifère.

L'analyse géochimique des horizons Kellwasser a mis en évidence la hausse de la productivité primaire et a confirmé l'appauvrissement en oxygène des eaux de fonds dans la plupart des environnements marins. Nos travaux montrent que le degré et la durée de l'appauvrissement en oxygène ne semblent pas être identiques pour chacun de ces deux horizons. L'horizon Kellwasser inférieur est caractérisé par la mise en place de conditions dysoxiques dans les environnements peu profonds (plates-formes ou hauts-fonds marins), alors que l'horizon Kellwasser supérieur enregistre la mise en place de conditions anoxiques à euxiniques dans les environnements profonds (bassins) et oxiques à dysoxiques dans les environnements moins profonds.

Durant l'épisode de dépôt de l'horizon Kellwasser inférieur, l'appauvrissement en oxygène serait le résultat d'une hausse importante de la productivité primaire. Cette hausse de productivité et la consommation d'oxygène auraient été induites par l'eutrophisation des milieux marins peu profonds. La libération accrue de nutriment proviendrait d'une intensification de l'altération chimique, faisant suite au développement des plantes vasculaires et à la mise en place de la chaîne éovarisque à partir du Dévonien supérieur. Ce phénomène d'altération a vraisemblablement été favorisé par un climat particulièrement chaud et humide. Durant l'épisode de dépôt de l'horizon Kellwasser supérieur, l'appauvrissement en oxygène résulterait de la stratification des eaux dans les environnements profonds, due à une diminution de la circulation océanique, causée par un confinement plus important des bassins. Cette stratification a été accrue durant la période de haut niveau marin associée à l'horizon Kellwasser supérieur. Les eaux anoxiques ont pu se répandre dans les environnements de plates-formes à la faveur de la montée eustatique. La mise en place de conditions anoxiques, voire localement euxiniques, a favorisé la diffusion des nutriments libérés par la reminéralisation de la matière organique. Ces nutriments ont pu rejoindre épisodiquement les eaux de surface, à la faveur d'interruptions temporaires de la stratification des eaux, et ainsi intensifier la productivité primaire.

Il est proposé que cette période de stockage accrue de carbone organique dans les sédiments ait fortement perturbé le cycle du carbone à long terme, conduisant, au final, à une chute notable de la pression de CO<sub>2</sub> atmosphérique et au refroidissement du climat à la base du Famennien. Ainsi, ces travaux suggèrent que la formation des horizons Kellwasser résulte de la conjonction de divers phénomènes, comprenant la tectonique *s.l.*, l'évolution des végétaux, la physiographie des océans, la productivité marine, le tout en interactions directes et indirectes avec le climat.